



<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86, C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/10706</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年3月2日 (02.03.00)																		
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/04396  <b>(22) 国際出願日</b> 1999年8月13日 (13.08.99)  <b>(30) 優先権データ</b> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/235112</td> <td>1998年8月21日 (21.08.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/250250</td> <td>1998年9月4日 (04.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/287747</td> <td>1998年10月9日 (09.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/339772</td> <td>1998年11月30日 (30.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/64665</td> <td>1999年3月11日 (11.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/208138</td> <td>1999年7月22日 (22.07.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 有限会社 環境デバイス研究所 ECODEVICE LABORATORY CO., LTD. (JP/JP) 〒3 58-0026 埼玉県入間市小谷田三丁目7番4号 Saitama, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 杉原慎一 (SUGIHARA, Shinichi) (JP/JP) 〒2 27-0052 神奈川県横浜市青葉区梅が丘12-37 Kanagawa, (JP)		特願平10/235112	1998年8月21日 (21.08.98)	JP	特願平10/250250	1998年9月4日 (04.09.98)	JP	特願平10/287747	1998年10月9日 (09.10.98)	JP	特願平10/339772	1998年11月30日 (30.11.98)	JP	特願平11/64665	1999年3月11日 (11.03.99)	JP	特願平11/208138	1999年7月22日 (22.07.99)	JP	<b>(74) 代理人</b> 塩澤寿夫, 外 (SHIOZAWA, Hisao et al.) 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目5番5号 KRFビル5階 特許事務所サイクス Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)  添付公開書類 国際調査報告書  <div style="text-align: center; font-size: 2em; font-weight: bold;">BEST AVAILABLE COPY</div>
特願平10/235112	1998年8月21日 (21.08.98)	JP																		
特願平10/250250	1998年9月4日 (04.09.98)	JP																		
特願平10/287747	1998年10月9日 (09.10.98)	JP																		
特願平10/339772	1998年11月30日 (30.11.98)	JP																		
特願平11/64665	1999年3月11日 (11.03.99)	JP																		
特願平11/208138	1999年7月22日 (22.07.99)	JP																		
<b>(54) Title: VISIBLE RADIATION TYPE PHOTOCATALYST AND PRODUCTION METHOD THEREOF</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 可視光型光触媒及びその製造方法  <b>(57) Abstract</b> A catalyst which is an oxide semiconductor such as anatase titanium dioxide and has a stable oxygen deficiency and an activity under a visible radiation exposure. A method of producing a visible radiation type photocatalyst, wherein an oxide semiconductor is subjected to a hydrogen plasma processing or a rare gas element plasma processing with air entry into the processing system substantially prevented. An article provided on its base material surface with the above catalyst. A method of decomposing a substance by bringing the substance to be decomposed into contact with the above catalyst exposed to light including at least a visible radiation. A novel photocatalyst capable of using a visible radiation and a method of photodecomposing for removal various substances including organic matters and bacteria by using the photocatalyst.																				

アナターゼ型二酸化チタン等の酸化物半導体であって安定した酸素欠陥を有する可視光照射下で活性を有する触媒。酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気への侵入が実質的にない状態で上記処理を行う可視光型光触媒の製造方法。上記の触媒を基材表面に設けた物品。少なくとも可視光線を含む光を照射した上記の触媒に被分解物を接触させる物質の分解方法。可視光線も利用可能な新たな光触媒及びこの光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法が提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦  
AL アルバニア  
AM アルメニア  
AT オーストリア  
AU オーストラリア  
AZ アゼルバイジャン  
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
BY ベラルーシ  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コートジボアール  
CM カメルーン  
CN 中国  
CR コスタ・リカ  
CU キューバ  
CY キプロス  
CZ チェッコ  
DE ドイツ  
DK デンマーク

DM ドミニカ  
EE エストニア  
ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB 英国  
GD グレナダ  
GE グルジア  
GH ガーナ  
GM ガンビア  
GN ギニア  
GW ギニア・ビサウ  
GR ギリシャ  
HR クロアチア  
HU ハンガリー  
ID インドネシア  
IE アイルランド  
IL イスラエル  
IN インド  
IS アイスランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KE ケニア  
KG キルギスタン  
KP 北朝鮮  
KR 韓国

KZ カザフスタン  
LC セントルシア  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリ・ランカ  
LR リベリア  
LS レソト  
LT リトアニア  
LU ルクセンブルグ  
LV ラトヴィア  
MA モロッコ  
MC モナコ  
MD モルドヴァ  
MG マダガスカル  
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
MX メキシコ  
NE ニジェール  
NL オランダ  
NO ノールウェー  
NZ ニュージーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア

RU ロシア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SG シンガポール  
SI スロヴェニア  
SK スロヴァキア  
SL シェラ・レオネ  
SN セネガル  
SZ スワジランド  
TD チャード  
TG トーゴ  
TJ タジキスタン  
TZ タンザニア  
TM トルクメニスタン  
TR トルコ  
TT トリニダード・トバゴ  
UA ウクライナ  
UG ウガンダ  
US 米国  
UZ ウズベキスタン  
VN ヴェトナム  
YU ユーゴスラビア  
ZA 南アフリカ共和国  
ZW ジンバブエ

## 明細書

### 可視光型光触媒及びその製造方法

#### 技術分野

本発明は、可視光活性を有する光触媒、この光触媒の製造方法、この触媒を用いた可視光線を含む光を用いる光分解方法及びこの光触媒を用いた装置に関する。

#### 背景技術

光触媒を用いて脱臭や殺菌を行うことは種々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO 94/11092号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が開示されている。また特開平7-102678号には、光触媒を用いた院内感染の防止方法が開示されている。いずれの場合も、二酸化チタン等の酸化物半導体を光触媒として用いるものであり、励起光として400 nm以下の紫外線が必要である。

ところが、励起光源となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光線も含まれている。しかし、上記二酸化チタン等の酸化物半導体からなる光触媒では、可視光線は利用されておらず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。

二酸化チタンにクロム等の金属イオンをイオン注入法により注入することにより可視光領域でも光触媒活性が得られることは知られているが、方法が大がかりであり、実用化にはほど遠い。

ところで、二酸化チタンにプラズマ CVD 法により TiC コーティングをすることとで、紫外線による触媒活性を向上させることができることが報告されている(特開平 9-87857 号公報)。しかし、TiC コーティングによって可視光線による光触媒活性が得られるとは記載されていない。

そこで本発明の第 1 の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を提供することにある。

さらに本発明の第 2 の目的は、上記新たな光触媒の製造方法を提供することにある。

さらに本発明の第 3 の目的は、上記新たな光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法を提供することにある。

さらに本発明の第 4 の目的は、上記新たな光触媒を用いた装置を提供することにある。

### 発明の要約

本発明は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒に関する。

酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物及び酸化珪素-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができる。

上記触媒としては、例えば、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒を挙げることができる。

さらに本発明は、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。加えて、本発明は、酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。さらに本発明は、酸化物半導体を真空下、加熱することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法に関する。特に、上記酸化物半導体はアナターゼ型二酸化チタンであることができる。さらに本発明は、上記本発明の製造方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒に関し、処理される酸化物半導体としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物を挙げることができる。

また、本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。

さらに本発明は、上記本発明の触媒または上記本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法に関する。

さらに本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる光分解装置に関する。

加えて、本発明は、太陽電池用電極及び水の光分解用電極に関する。

### 図面の簡単な説明

図1は、プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のX線回折パターンを示す。

図2は、プラズマ処理前の試料（アナターゼ型二酸化チタン）のESRスペクトルを示す。

図3は、本発明の触媒（プラズマ処理後の試料（アナターゼ型二酸化チタン））のESRスペクトルを示す。

### 発明を実施するための形態

本発明の触媒は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする。さらに本発明の触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒である。上記酸化物半導体としては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物等を挙げることができるが、これらに限定されない。酸化物半導体は、ルチル型二酸化チタンまたはアナターゼ型二酸化チタンであることができ、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

以下、代表的な酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの場合について説明する。本発明の1つの態様である触媒は、可視光照射下で活性を有するアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする。

また、本発明の触媒は、X線回折（XRD）により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない二酸化チタン

からなるものであることができる。

本発明の触媒であるアナターゼ型二酸化チタンの酸素欠陥の程度は、X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比( $O 1s / Ti 2p$ )により特定でき、例えば1.99以下である。より好ましい面積比( $O 1s / Ti 2p$ )は、1.5~1.95の範囲である。また、酸化物半導体の酸素欠陥の安定性は、本発明の触媒が、例えば、酸素欠陥を有するアナターゼ型二酸化チタンである場合、大気中に放置しても、例えば、上記面積比( $O 1s / Ti 2p$ )が1週間以上実質的に一定していることを意味する。

二酸化チタンを水素ガスにより還元すると、酸素欠陥が生じることは知られているが、水素ガス還元により得られる酸素欠損は極めて不安定で、空気中では、短時間に消失する。一方、本発明の触媒が有する酸素欠陥は極めて安定であり、実験結果によれば、大気中に放置しても少なくとも半年は安定である。また、本発明の触媒を光触媒反応に使用しても、上記酸素欠陥が短期間に消失することではなく、触媒として安定的に使用することができる。

二酸化チタンのバンドギャップは、アナターゼ型が3.2 eV、ルチル型が3.0 eVであり、いずれも紫外線によってのみ活性化されるが、本発明の触媒は、二酸化チタンの持つ紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化される。本発明の触媒の可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化するが、アナターゼ型二酸化チタンの場合、例えば、400 nm以上の光をカットしたブラックライト光照射下における活性を100とした場合、420 nm以下の光をカットしたハロゲンランプ光照射下における活

性は、少なくとも5はあり、通常20以上である。さらに、本発明の触媒の可視光照射下での活性は、アナターゼ型二酸化チタンが本来有する酸化活性または還元活性である。

また、本発明の触媒の可視光照射下での活性とは、少なくとも400～600 nmの可視光照射下でNO<sub>x</sub>酸化活性を有することを意味する。従来の酸化チタンは、上記バンドギャップを有するため、400 nm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。しかし、500 nmを超える600 nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒はこれまでに知られていない。

例えば、水素プラズマ処理方法または希ガス類元素プラズマ処理方法で得られる本発明の触媒は、波長360 nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性（NO除去活性）を100とすると、波長460 nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性（NO除去活性）は、少なくとも30であり、好ましくは50以上であり、最も好ましくは60以上である。また、波長560 nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性（NO除去活性）は、少なくとも5であり、好ましくは10以上であり、最も好ましくは15以上である。

光触媒の活性が高いと言われている石原産業（株）製のアナターゼ型酸化チタンにおいては、波長360 nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性（NO除去活性）を100とすると、波長460 nmの光を照射した時に得られるNO<sub>x</sub>酸化活性（NO除去活性）はほぼ0であり、波長560 nmの光については全く活性を示さない。

尚、上記NO<sub>x</sub>酸化活性（NO除去活性）の測定には、光源として300 W



キセノンランプを用い、日本分光製照射装置により半値幅 20 nm の単色光を用いた。例えば、波長 360 nm、460 nm 及び 560 nm の光は、いずれも半値幅 20 nm の単色光である。

このような、600 nm 付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒は、例えば、安定な酸素欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77 K、暗黒下で測定された ESR において、 $g$  値が 2.003~4 であるシグナルが観測され、かつこの  $g$  値が 2.003~4 であるシグナルは真空中、77 K において少なくとも 420 nm~600 nm 範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きいものであることが出来る。上記条件下における ESR において測定される、 $g$  値が 2.003~4 であるシグナルは、酸化チタンの酸素欠陥に帰属されるシグナルであることは、これまでも知られている。しかるに、上記シグナルが、420 nm~600 nm 範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合に、可視光活性の優れた光触媒となることはこれまでに知られていない。

真空中、77 K、暗黒下で測定された  $g$  値が 2.003~4 である ESR シグナルの強度  $I_0$  と真空中、77 K において少なくとも 420 nm~600 nm 範囲の波長の光を照射下で測定した  $g$  値が 2.003~4 である ESR シグナルの強度  $I_L$  との比率 ( $I_L/I_0$ ) は、1 を超えることが好ましく、より好ましくは、比率 ( $I_L/I_0$ ) は 1.3 以上であり、さらに好ましくは 1.5 以上である。

さらに、上記に加えて、真空中、77 K、暗黒下で測定された ESR において、 $g$  値が 1.96 を示す  $Ti^{3+}$  に帰属されるシグナルが実質的に観測されない

物であることが、可視光活性に優れた光触媒であるという観点からは好ましい。

酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合も同様であり、紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化され、可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化する。本発明の触媒の可視光照射下での活性は、酸化物半導体が本来有する酸化活性または還元活性である。

さらに本発明の触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。

さらに、本発明の触媒の形状には、制限はなく、例えば、粒子状、薄膜状または板状であることができる。但し、これらに限定されない。また、粒子状酸化物半導体（触媒）は、活性を高める目的で、微細化したものであっても、また、ハンドリングを容易にする目的で造粒したものであってもよい。また、薄膜状または板状の酸化物半導体（触媒）の表面は、活性を高める目的で粗面化したものであってもよい。また、上記二酸化チタンは、本発明の可視光活性を妨げない程度の他の成分を添加したものであってもよい。

本発明の触媒は、例えば、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする方法より得ることができる。

上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物であることができる。

また、原料として使用するアナターゼ型二酸化チタンは、湿式法、例えば、

硫酸法で製造した二酸化チタン及び乾式法で製造した二酸化チタンであることができる。

水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。また、希ガス類元素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、希ガス類元素ガスを導入することで希ガス類元素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。希ガス類元素としては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができるが、入手が容易であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが好ましい。

上記減圧状態は、例えば10トール以下であることができ、2トール以下であることもできる。電磁波の出力は、処理する酸化物半導体の量やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。水素ガスあるいは希ガス類元素ガスの導入量は、減圧状態やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。また、酸化物半導体の水素プラズマまたは希ガス類元素プラズマへの暴露時間は、酸化物半導体に導入される酸素欠陥量を考慮して適宜決定する。

本発明の製造方法は、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で行うことを特徴とし、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態とは、密閉された系の真空度が1トール変化するのに少なくとも10分を要する状態を意味する。大気の侵入が少ない程、酸化物半導体への酸素欠陥の導入

は容易になる。

また、上記水素プラズマは、所望により、水素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、希ガス類元素を挙げることができる。本発明の製造方法では、水素プラズマまたは希ガス類元素プラズマを用いれば、酸化物半導体へ酸素欠陥を導入することができ、例えば、水素プラズマに対する希ガス類元素の共存は酸素欠陥の導入に必須ではない。また、希ガス類元素プラズマについても同様であり、希ガス類元素プラズマに、所望により、希ガス類元素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、水素を挙げることができる。但し、希ガス類元素プラズマに対する水素の共存は酸素欠陥の導入に必須ではない。

本発明の触媒は、酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入する方法によっても製造することができる。イオン注入法は、半導体産業で使用されている方法及び装置を用いて行うことができる。尚、イオン注入の条件は、注入すべき希ガス類元素イオンの量及び酸化物半導体の種類等により適宜決定できる。尚、希ガス類元素としては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができるが、入手が容易であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが好ましい。

また、本発明の触媒の製造は、粉体のみならず、適当なバインダーを用いて基板に固定した酸化チタン等を対象とすることもできる。

さらに、本発明の触媒は、酸化物半導体を真空下、加熱する方法によっても製造することができる。例えば、二酸化チタンを高真空下で、加熱処理するこ

と、または高真空下で、加熱水素還元することにより、酸素欠陥が形成され、可視光吸収を起こすことは知られている。しかるに、これら酸素欠陥を有する二酸化チタンが可視光照射下で活性を有する触媒であることは知られていない。

上記製法は、例えば、アナターゼ型二酸化チタンを1 トール以下の真空下、400℃以上に加熱する方法であることができる。処理時間は、真空度及び温度により適宜決定できるが、0.1 トールの真空下、400℃での処理では30分～1時間であることができる。

前述のようにアナターゼ型二酸化チタンを水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理したものあるいはイオン注入したものは、安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒となるが、ルチル型二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム等も、実施例に示すように、水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入することで、可視光照射下で活性を有する触媒となる。但し、可視光照射下での活性の強弱及び活性の波長依存性は、酸化物半導体の種類や処理の方法等により異なる。

酸化ジルコニウムは、半導体ではあるがバンドギャップが大きく、実用レベルの光触媒として機能はないと考えられていた。ところが、本発明の製造方法により水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入すると、UVa及び可視光照射下で活性を有する触媒となることが判明した。

水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入した酸化ジルコニウムは、ESCAによる表面分析の結果、微量の炭化ジルコニウムと酸素欠陥の生成が認められた。ルチル型二酸化チタンは、紫外光照射下では光触媒としての機能はあるが、アナターゼ型に活性が比べて劣るために光触媒として使用

された実績はない。しかし、本発明の製造方法により水素プラズマや希ガス類元素プラズマあるいはイオン注入処理すると、可視光照射下でも活性を有する触媒となることが判明した。酸化ハフニウムやチタン酸ストロンチウムも、従来は可視光照射下での活性は知られていないが、本発明の安定な酸素欠陥を有する触媒では、可視光照射下での活性が確認された。

本発明は、上記本発明の触媒、または本発明の製造方法により製造された触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。基材としては、例えば、建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面であることができる。

基材への触媒の付設は、例えば、本発明の触媒、または本発明の製造方法により製造された触媒の粒子を含む塗料をコーティングあるいはスプレーすることにより行うことができる。また、二酸化チタン等の酸化物半導体層を表面に有する基材を上記本発明の製造方法により水素プラズマ処理することで、酸化物半導体層表面を本発明の触媒とすることで、本発明の物品を得ることもできる。

さらに本発明の物質の光分解方法は、上記本発明の触媒、本発明の製造方法により製造された触媒または本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させることを特徴とする。

被分解物は、無機化合物、有機化合物、微生物菌体及び腫瘍細胞からなる群

から選ばれる少なくとも1種の物質であることができる。また、媒体は、例えば、水や空気であることができる。より具体的には、悪臭や有害物質（例えば、窒素酸化物やホルマリン）等を含有する空気、有機物（例えば、原油や石油製品を含む汚水や海水）等である。さらに、可視光を含む光は、太陽光線または人工光線であることができる。人工光線源は、可視光を含む光を供給できるのであればよく、例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線であることができる。

さらに本発明の光分解装置は、上記本発明の触媒または本発明の製造方法により製造された触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる。光触媒ユニットは、例えば、空気清浄機用のフィルターであることができる。また、可視光を含む光を照射するための光源は、例えば、蛍光灯、白熱灯またはハロゲンランプであることができる。

本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む空気を接触させることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる悪臭の原因物質を分解し、悪臭を低減または除去することができる。また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる細菌の少なくとも一部を死滅させることができる。空気が悪臭及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む水を接

触させることで、水が有機物を含有する場合、触媒との接触により、水中の有機物を分解することができる。水が細菌を含有する場合、触媒との接触により、水中の細菌を死滅させることができる。水が有機物及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

さらに本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、アナターゼ型二酸化チタン等の酸化物半導体であって安定した酸素欠陥を有する材料からなるものであり、材料の内容や製造方法は上記のとおりである。また、本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、本発明の製造方法により処理された酸化物半導体の触媒からなるものである。太陽電池用電極として用いる場合、本電極の特性を考慮しつつ、公知のシステムを用いて、太陽電池を構築することができる。また、水の光分解用電極として使用する場合は、公知の方法、装置を用いて水の光分解を行うことができる。

## 実施例

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

### 実施例 1

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）10gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $H_2$ ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪



拌しながら30分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法(XPS)により、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.8 eV (Ti 2p 3/2) 及び464.6 eV (Ti 2p 1/2) の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(531.7 eV (O 1s) の面積とを求めた。得られた面積比(O 1s/Ti 2p)は、1.91であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比(O 1s/Ti 2p)は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O 1s/Ti 2p)も、1.91であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(O 1s/Ti 2p)にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

## 実施例2

アナターゼ型二酸化チタン粉末(60メッシュ以下)10gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波(2.45GHz)を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズ

マを発生させた。そして、アルゴンガス（流量を10ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら120分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（459.5eV（Ti2p3/2）及び465.4eV（Ti2p1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（530.0eV（O1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.89であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.89であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

### 実施例3

酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの表面に希ガス類元素イオンを注入する方法による本発明の触媒の製造方法について説明する。

機器：中電流イオン注入装置 日本真空技術（株）製 ULVAC IKX-7000

方法：アルゴンガスを導入、電子ビームを照射、イオン化した後質量分析にかけアルゴンイオンを分離、取り出す。その後 加速器（直流電圧100 kV）により加速しターゲットにアルゴンイオンを注入した。

ターゲット：ST-01 0.2 gを直径6 cmのガラス板（0.2 mm程度の厚みで、ガラス上にサブミクロンオーダーの炭素膜がコーティングされている。イオン注入法に必要な導電性確保のため）に塗布したもの。

注入されたアルゴンイオン数  $5 \times 10^{16}$  個/平方センチメートル

得られたアナターゼ型二酸化チタン試料をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.6 eV（Ti 2p 3/2）及び464.3 eV（Ti 2p 1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（529.7 eV（O 1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s / Ti 2p）は、1.76であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O 1s / Ti 2p）は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s / Ti 2p）も、1.76であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O 1s / Ti 2p）にも変化はなかった。

#### 試験例1（アセトアルデヒドの可視光による分解試験）

実施例1～2で作製した試料0.2 gをガラスプレート（6×6 cm）に塗布したもの、あるいは実施例3で作成した試料（プレート状）をガラス製ベル

ジャー型反応装置（1. 9リットル）内に設置した。光源にはハロゲンランプ（東芝ライテック JDR 110V 75WN/S-EK）を用い、かつ420 nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた（中心光度：10万ルクス）。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応器内に注入して、所定濃度（1000ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、所定時間光照射を行った。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。

光照射後のアセトアルデヒド濃度減少量を以下の表に示す。比較のため、プラズマ処理しない試料についても同様の試験を行い結果を比較例1として表1に示す。

表1

	ハロゲンランプ (420 nm以下カット)	光照射時間 (分)
実施例1	400 ppm	120分
実施例2	330 ppm	90分
実施例3	520 ppm	60分
比較例1	0 ppm	120分

上記表1に示す結果から、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒は、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有することが分かる。また、比較例1の材料は、アセトアルデヒドに対する高い吸着能を有するが、可視光による光分解特性は有さなかった。

#### 実施例4

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製、ST-01）5 gを内径5 cm、長さ100 cmの石英製反応管に収容した。この石英製反応管にRFプラズマ発生装置を装着し、反応管系内を真空ポンプで0.1 トールまで排気した後、500 Wの電磁波（13.56 MHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。そして、 $H_2$  ガス（流量を500 ml / 分）を系内の圧力が約1 トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。尚、ニクロム線による抵抗加熱により石英管壁を400℃に加熱し、その温度を反応期間中維持した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8 eV（Ti 2p<sub>3/2</sub>）及び464.6 eV（Ti 2p<sub>1/2</sub>）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7 eV（O 1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s / Ti 2p）は、1.94であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O 1s / Ti 2p）は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s / Ti 2p）も、1.94であった。さらに、この試料の1ヵ月後の面積比（O 1s / Ti 2p）にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。プラズマ処理前の試料（a）及び処理後の試料（b）のX線回折パ

ターンを図1に示す。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、真空中 (0.1 Torr)、77 Kで行った。測定条件は以下の通りである。

〔基本的パラメーター〕

測定温度 77 K

照射周波数 9.2 ~ 9.4 MHz

フィールド 330 mT  $\pm$  25 mT

走査時間 4分

Mod. 0.1 mT

ゲイン  $5 \times 10$

パワー 0.1 mW

タイムコンスタント 0.03 秒

光源 高圧水銀ランプ 500 W

フィルター L-42

〔試料作成〕

真空脱気 1時間以上

〔g値の計算〕

Mn<sup>2+</sup>マーカー ( $g_{mn} = 1.981$ ) を基準として

$$g = g_{mn} \times H_{mn} / (H_{mn} + \Delta H)$$

$H_{mn}$ : Mn<sup>2+</sup>マーカーの磁場、 $\Delta H$ :  $H_{mn}$ からの磁場の変化量

プラズマ処理前の試料のE S Rスペクトルを図2に示す。図中 (a) が暗黒下でのE S Rスペクトル、(b) が420 nm以下の光 (500 Wの高圧水銀ランプを使用) をカットするフィルター (L-42) を介して光照射した状態で測定したE S Rスペクトルである。

プラズマ処理後の試料のE S Rスペクトルを図3に示す。図中 (a) が暗黒下でのE S Rスペクトル、(b) が420 nm以下の光 (500 Wの高圧水銀ランプを使用) をカットするフィルター (L-42) を介して光照射した状態で測定したE S Rスペクトル、(c) がフィルター (L-42) を介さずに光照射した状態で測定したE S Rスペクトルである。

図2と図3に示すE S Rスペクトルは同じ条件で測定したものである。

両者を比較すると、本発明の触媒は、出発原料には見られない、 $g = 2.003 \sim 4$ に特異的なシグナルを有し、しかもこのシグナルは、420 nm以下の光をカットした光照射下で、増幅される。本発明の触媒 (プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン) は、420 nm以上の可視光で強度が強くなる  $g$  値  $2.003 \sim 4$  にシグナルが観測された。さらに、このかつこのピークは、試料を1週間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持されていた。また、実施例4の触媒は、 $g$  値が1.96にシグナルを示す  $Ti^{3+}$  に帰属されるシグナルは観測されなかった。

#### 試験例2 (NO<sub>x</sub>酸化活性測定)

実施例4で作製した試料0.2 gをガラスプレート (6×6 cm) に塗布したものをパイレックスガラス製反応容器 (内径160 mm、厚さ25 mm) 内

に設置した。光源には300Wキセノンランプを用い、日本分光製照射装置により半値幅20nmの単色光として、光を照射した。

上記反応容器に湿度0%RHの模擬汚染空気(NO:1.0ppm)を1.5リットル/分の流速で連続的に供給し、反応出口におけるNOの濃度変化をモニターした。NOの濃度は、オゾンを用いた化学発光法により測定した。24時間のモニター値の累積値からNOxの除去率を求めた。その結果を表2に示す。表2には、比較のため、原料として使用した試料(ST-01)の結果も示す。

表2

波長 (nm)	360	460	560
	NO除去率 (%)		
実施例4	28.7	17.1	4.7
原料 (ST-01)	28.1	0.2	0

上記表2に示す結果から、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒（実施例4のサンプル）は、少なくとも560nmまでの可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を有することが分かる。さらに表2には示していないが、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒（実施例4のサンプル）は、少なくとも600nmまでの可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を有していた。

### 試験例3 （安息香酸減少測定試験）

実施例4で作製した試料0.02gと0.1mmol/l安息香酸25mlをバイレックス製反応セル（40ml）に入れ、マグネチックスターラーにより攪拌した。光源は、電圧調整器により波長500nmで70mWとなるように



調製したハロゲンランプを用いた。ハロゲンランプと反応セルの距離は、10 cmとなるように配置した。また、そのあいだには、シャープカットフィルターを用い、紫外線をカットした。反応は、設置後24時間放置し、吸着平衡させた後、光を48時間照射し反応させた。

反応前と反応後の比較は、可視紫外光吸収スペクトルにより、228nmにおける吸光度により安息香酸の濃度を測定した。なお、反応及び測定時には、光が入り込まないようにした。

その結果、48時間後における安息香酸の分解率は20.46%であった。尚、原料として用いた酸化チタンには、上記条件下での安息香酸の分解は観測されなかった。

#### 実施例5

アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）10gを400mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、200Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら10分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）によ

り、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.8 eV (Ti 2p 3/2) 及び464.6 eV (Ti 2p 1/2) の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(531.7 eV (O 1s) の面積とを求めた。得られた面積比(O 1s/Ti 2p)は、1.92であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比(O 1s/Ti 2p)は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O 1s/Ti 2p)も、1.92であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(O 1s/Ti 2p)にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、実施例4と同様である。その結果、実施例5の触媒(プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン)は、実施例4と同様にg値2.003~4にシグナルが観測された。さらに、このピークは、試料を1週間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持されていた。また、実施例5の触媒は、g値が1.96にシグナルを示すTi<sup>3+</sup>に帰属されるシグナルは観測されなかった。

## 実施例6

アナターゼ型二酸化チタン粉末(石原産業(株)製ST-01)4gを20

0 ml の石英製反応管に収容した。この石英製反応管に電熱線加熱器を装着し、系内を真空ポンプで0.1 トール以下になるまで排気した後、加熱器で反応管ごと400℃に昇温した。加熱後400℃を1時間した。

なお、処理中は、真空ポンプで排気を続け、0.1 トール以下を維持した。1時間後に褐色の粉体を得た。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク(459.5 eV (Ti 2p 3/2) 及び465.4 eV (Ti 2p 1/2) の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(530.0 eV (O 1s) の面積とを求めた。得られた面積比(O 1s / Ti 2p) は、1.92であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比(O 1s / Ti 2p) は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O 1s / Ti 2p) も、1.92であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(O 1s / Ti 2p) にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

#### 試験例4 (NO<sub>x</sub>酸化活性測定)

試験例2と同様の条件で実施例6で作製した試料のNO<sub>x</sub>酸化活性を測定した。結果を表3に示す。実施例4で得られたサンプルに比べてやや活性は低い

(特に短波長領域での) が、600 nm付近まで活性が見られた。

表 3

波長 (nm)	360	460	560
	NO除去率 (%)		
実施例6	18.3	16.2	4.7
原料 (ST-01)	28.1	0.2	0

#### 試験例5 (安息香酸減少測定試験)

実施例6で作製した試料を用い、試験例3と同様の条件で安息香酸の光分解試験を行った。その結果、48時間後における安息香酸の分解率は15.42%であった。尚、原料として用いた酸化チタンには、上記条件下での安息香酸の分解は観測されなかった。

#### 実施例7

アナターゼ型二酸化チタン粉末 (石原産業 (株) 製、ST-01) 5 gを内径5 cm、長さ100 cmの石英製反応管に収容した。この石英製反応管にRFプラズマ発生装置を装着し、反応管系内を真空ポンプで0.05トルまで排気した後、500 Wの電磁波 (13.56 MHz) を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。そして、H<sub>2</sub>ガス (流量を500 ml / 分) を系内の圧力が約1トルとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。尚、ニクロム線による抵抗加熱により石英管壁を400℃に加熱し、その温度を反応期間中維持した。

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法 (XPS) により、チタンの2p電子に帰属されるピーク (458.8 eV (Ti 2p 3/2) 及び464.6 eV (Ti 2p 1/2) の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク (531.7 eV (O 1s) の面積とを求めた。得られた面積比 (O 1s / Ti 2p) は、1.51であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比 (O 1s / Ti 2p) は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 (O 1s / Ti 2p) も、1.51であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比 (O 1s / Ti 2p) にも変化はなかった。

#### 実施例8

##### ジルコニアのプラズマ処理

キシダ化学製  $\text{ZrO}_2$  2g を 28.0 ml の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400 W に電磁波 (2.45 GHz) を反応管内のジルコニア粉末に照射し、テスラークoilによってプラズマを発生させた。そして、 $\text{H}_2$  ガス (流量を 3.0 ml / 分) を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のジルコニア粉末を攪拌しながら30分間処理した。

得られた酸化ジルコニウム試料をX線光電子分光法により、ジルコニウムの3d電子に帰属されるピーク (182~183 eV (Zr 3d 5/2) 及び184~185 eV (Zr 3d 3/2) の面積とジルコニウムと結合している酸

素の 1 s 電子に帰属されるピーク (5 3 0 e V (O 1 s) の面積とを求めた。得られた面積比 (O 1 s / Z r 3 d) は、1. 9 8 であった。尚、プラズマ処理しない酸化ジルコニウム粉末の面積比 (O 1 s / Z r 3 d) は、2. 0 1 であった。

また、この試料を 1 週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 (O 1 s / Z r 3 d) も、1. 9 8 であった。さらに、この試料の 1 カ月後の面積比 (O 1 s / Z r 3 d) にも変化はなかった。

#### 試験例 6

実施例 8 で調製した試料 (0. 2 g) をガラス製ベルジャー型反応装置 (1. 9 リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテック JDR 1 0 0 V 7 5 W N / S - E K) を用い、かつ 3 9 0 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた (中心光度: 1 0 万ルクス)。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (5 0 0 p p m) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (F I D) で分析した。光照射開始 1 2 0 分後のアセトアルデヒドを表 4 に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないジルコニア原料についても、光照射開始 1 2 0 分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表 4 に示す。

#### 試験例 7

実施例 8 で調製した試料 (0. 2 g) をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.

9 リットル) 内に設置した。光源にはブラックランプ (岩崎電気株式会社 H 1 1 0 B L) を用いた (UV 強度:  $1.8 \text{ mW/cm}^2$ )。このランプは UV a 領域の紫外線の照射を行うものである。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500 ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射開始 120 分後のアセトアルデヒド濃度を表 4 に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないジルコニア原料についても、光照射開始 120 分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表 4 に示す。

表 4

	ハロゲンランプ (390 nm 以下カット)	ブラックライト
実施例 8	268 ppm	250 ppm
比較例 2 (ジルコニア原料)	499 ppm	489 ppm

上記表 4 に示す結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したジルコニアは、UV a 及び可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。また、比較例 2 の原料として使用したジルコニアは、可視光及び紫外光いずれによっても、アセトアルデヒドに対する光分解特性は有さなかった。

#### 実施例 9

#### ルチル型 $\text{TiO}_2$ のプラズマ処理

テイカ製ルチル型 $\text{TiO}_2$  (MT-500B) 2gを280mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波(2.45GHz)を反応管内のルチル型酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $\text{H}_2$ ガス(流量を30ml/分)を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のルチル型酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。その結果、青味の強い薄灰色の粉体を得た。上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、ルチル型二酸化チタンに変化は見られなかった。

得られたルチル型二酸化チタン試料をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.6eV ( $\text{Ti } 2p_{3/2}$ )及び464.2eV ( $\text{Ti } 2p_{1/2}$ )の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(529.8eV ( $\text{O } 1s$ ))の面積とを求めた。得られた面積比( $\text{O } 1s / \text{Ti } 2p$ )は、1.74であった。尚、プラズマ処理しないルチル型二酸化チタン粉末の面積比( $\text{O } 1s / \text{Ti } 2p$ )は、2.01であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比( $\text{O } 1s / \text{Ti } 2p$ )も、1.74であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比( $\text{O } 1s / \text{Ti } 2p$ )にも変化はなかった。

上記方法により調製した試料(0.2g)をガラス製ベルジャー型反応装置(1.9リットル)内に設置した。光源にはハロゲンランプ(東芝ライテック JDR 110V 75WN/S-EK)を用い、かつ390nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた(中心光度:10万ルクス)。



系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度（500 ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒド濃度を表5に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないルチル型TiO<sub>2</sub>についても、光照射開始50分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表5に示す。

表5

	ハロゲンランプ (390 nm以下カット)
実施例9	264
比較例3 (ルチル型酸化チタン原料)	302

上記表5に示す結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したルチル型酸化チタンは、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。また、比較例3の原料として使用したルチル型酸化チタンは、可視光によるアセトアルデヒドの光分解特性は示したが、実施例3の試料に比べて弱かった。

#### 実施例10

##### 酸化ハフニウムのプラズマ処理

酸化ハフニウム（HfO<sub>2</sub>、Fluka製、純度99.8%）2gを容量200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を

反応管内の酸化ハフニウム粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $H_2$ ガス（流量をマスフローメーターにより  $30\text{ ml}/\text{分}$  に調整）を系内の圧力が約1 トールとなるように導入した。石英反応管を回転させながら、管内の酸化ハフニウム粉末を攪拌しながら1時間処理した。その結果、表面が灰色になった粉体を得た。

得られた酸化ハフニウム試料をX線光電子分光法により、ハフニウムの4f 電子に帰属されるピーク（ $16\sim 17\text{ eV}$  (Hf 4f)）の面積とハフニウムと結合している酸素の1s 電子に帰属されるピーク（ $530\text{ eV}$  (O 1s)）の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s / Hf 4f）は、2.15であった。尚、プラズマ処理しない酸化ハフニウム粉末の面積比（O 1s / Hf 4f）は、2.20であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s / Hf 4f）も、2.15であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O 1s / Hf 4f）にも変化はなかった。

上記方法により調製した試料0.4gをメタノールに分散し、ガラス板（ $6\text{ cm}\times 6\text{ cm}$ ）に塗布した。このガラス板をガラス製ベルジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはハロゲンランプ（東芝ライテック JDR 110V 75WN / S-EK）を用い、かつ $420\text{ nm}$ 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度（ $500\text{ ppm}$ ）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で

分析した。光照射開始 90 分後のアセトアルデヒド濃度は 420 ppm であった。尚、未処理の酸化ハフニウム粉末 0.4 g を同様にして塗布したサンプルについても試験を行ったが、光照射前後でアセトアルデヒド濃度に変化はなかった。この結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理した酸化ハフニウムは、可視光によってアセトアルデヒドに対する光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。

## 実施例 11

### チタン酸ストロンチウムのプラズマ処理

チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_2$ 、Aldrich Chemical Company 製、5 ミクロン以下の粒子径、純度 99%) 2 g を容量 200 ml の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400 W の電磁波 (2.45 GHz) を反応管内のチタン酸ストロンチウム粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $\text{H}_2$  ガス (流量をマスフローメーターにより 30 ml / 分に調整) を系内の圧力が約 1 トールとなるように導入した。石英反応管を回転させながら、管内のチタン酸ストロンチウム粉末を攪拌しながら 1 時間処理した。その結果、表面が灰色になった粉体を得た。

以上により調製した試料 0.2 g をメタノールに分散し、ガラス板 (6 cm × 6 cm) に塗布した。このガラス板をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9 リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテック JDR110 V 75 WN / S-EK) を用い、かつ 420 nm 以下の紫外線をカットする

ガラスフィルターを用いた)。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500 ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射開始60分後のアセトアルデヒド濃度は450 ppmであった。尚、未処理のチタン酸ストロンチウム粉末0.4gを同様にして塗布したサンプルについても試験を行ったが、光照射前後でアセトアルデヒド濃度に変化はなかった。この結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したチタン酸ストロンチウムは、可視光によってアセトアルデヒドに対する光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。

## 実施例12

### 湿式太陽電池

実施例1で作成した本発明の触媒 (粉末) をポリエチレングリコールとアセトンと混合し、透明電極 (ITO) に塗布した。塗布後、約300℃で1時間焼き付け処理をした。得られた電極を、市販のルテニウム錯体 ( $8RuL_2(NCS)_2$ ,  $L=4,4'$ -ジカルボキシ-2,2'-ビスピリジン) を含有するメタノール溶液に浸漬した。得られた電極に、0.1Mヨウ化カリウム水溶液を1滴滴下した。この上に、対極として透明電極 (ITO) を積層し、周囲を樹脂で固定し、湿式太陽電池を得た。この電池に、420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ (東芝ライテック JDR110V 75WN/S-EK) の光を照射した。その結果、光電流が観測され

た。

実施例 4 で作成した本発明の触媒（粉末）についても上記と同様にして湿式太陽電池を作成した。この電池に、420 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ（東芝ライテック JDR 110 V 75 WN / S-EK）の光を照射した。その結果、光電流が観測された。

### 実施例 13

#### 湿式太陽電池

対極として、透明電極（ITO）の代わりにポリアニリン薄膜電極を用いた以外は、実施例 12 と同様にして、湿式太陽電池を実施例 1 及び 4 の試料のそれぞれについて得た。これらの電池に、420 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ（東芝ライテック JDR 110 V 75 WN / S-EK）の光を照射した。その結果、光電流が観測された。

### 実施例 14

#### 可視光による水の分解試験

実施例 1 で作製した光触媒 0.3 g、水（pH 7、30 ml）及びマグネチックスターラーを反応容器内に設置し、真空脱気ライン（50.0 ml）に接続した。光源にはキセノンランプ（500 W）を用い、420 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。

系内を十分に排気した後、光照射を開始した。5 時間毎に発生した水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィー（TCD）で分析を行った。水素ガスの生

成速度は $0.02 \mu\text{mol/h}$ であった。

## 実施例 15

### 可視光による二酸化炭素の還元試験

実施例 1 で作製した光触媒  $0.3 \text{ g}$  をメタノールに分散しガラス板 ( $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ ) に塗布した後、 $300^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱し粉体脱離しにくい試料を作製した。1 リットルの反応容器内に光触媒を塗布したガラス板を設置した後、真空脱気ライン ( $500 \text{ ml}$ ) に接続した。系を脱気した後、水蒸気相を通した二酸化炭素ガス ( $500 \text{ ppm}$ ) を反応容器内に注入した。光源にはキセノンランプ ( $500 \text{ W}$ ) を用い、 $420 \text{ nm}$  以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。発生したガスの分析にはガスクロマトグラフィー (TCD) を使用した。

反応容器に可視及び赤外光を照射し、各照射時間毎に反応容器内の混合気体の分析を行ったところ、メタノールが  $2 \mu\text{mol/h}$  の速度で生成していることが観測された。

本発明によれば、可視光活性を有する光触媒を提供することができ、この触媒を用いることで、アセトアルデヒド、 $\text{NO}_x$ 、安息香酸等の物質を光分解することができる。

さらに本発明の材料は、可視光活性を利用した種々の分野での応用が可能である。

## 請求の範囲

- (1) 安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。
- (2) 酸化物半導体が二酸化チタンである請求項1に記載の触媒。
- (3) 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項2に記載の触媒。
- (4) 二酸化チタンの一次粒子径が10 nm以下である請求項2又は3に記載の触媒。
- (5) 二酸化チタンがX線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない請求項2に記載の触媒。
- (6) 少なくとも400~600 nmの可視光照射下でNO<sub>x</sub>酸化活性を有する請求項2~5のいずれか1項に記載の触媒。
- (7) X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比(O 1s/Ti 2p)が1.99以下である請求項2~6のいずれか1項に記載の触媒。
- (8) 面積比(O 1s/Ti 2p)が1.5~1.95の範囲である請求項7に記載の触媒。
- (9) 面積比(O 1s/Ti 2p)が1週間以上実質的に一定している請求項2~8のいずれか1項に記載の触媒。
- (10) 真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.0

0.3～0.4であるシグナルが観測され、かつこのg値が2.003～0.4であるシグナルは真空中、77Kにおいて少なくとも420nm～600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きい、請求項2～9のいずれか1項に記載の触媒。

(11) 真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示す $Ti^{3+}$ に帰属されるシグナルが実質的に観測されない、請求項2～10のいずれか1項に記載の触媒。

(12) 酸化物半導体が酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物である請求項1に記載の触媒。

(13) 酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(14) 酸化物半導体を希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(15) 処理系内への大気の侵入が実質的にない状態が、密閉された系の真空度が1トール変化するのに少なくとも10分を要する状態である請求項13または14に記載の製造方法。

(16) 酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(17) 酸化物半導体を真空中、加熱することを特徴とする可視光照射下で



活性を有する触媒の製造方法。

(18) 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項13～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(19) 酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンである請求項13～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(20) アナターゼ型二酸化チタンを1トール以下の真空下、400℃以上に加熱することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(21) 請求項13～20のいずれか1項に記載の方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒。

(22) 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項21に記載の触媒。

(23) 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1～12及び21～22のいずれか1項に記載の触媒。

(24) 可視光照射下での活性が、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である請求項1～12及び21～23のいずれか1項に記載の触媒。

(25) 粒子状、薄膜状または板状である請求項1～12及び21～23のいずれか1項に記載の触媒。

(26) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品。

(27) 基材が建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面である請求項26に記載の物品。

(28) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒または請求項26または27に記載の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法。

(29) 被分解物が、無機化合物、有機化合物、微生物菌体及び腫瘍細胞からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質である請求項28に記載の方法。

(30) 媒体が水又は空気である請求項28または29に記載の方法。

(31) 可視光を含む光が太陽光線または人工光線である請求項28～30のいずれか1項に記載の方法。

(32) 人工光線が蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプからの光線である請求項28～31のいずれか1項に記載の方法。

(33) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる、光分解装置。

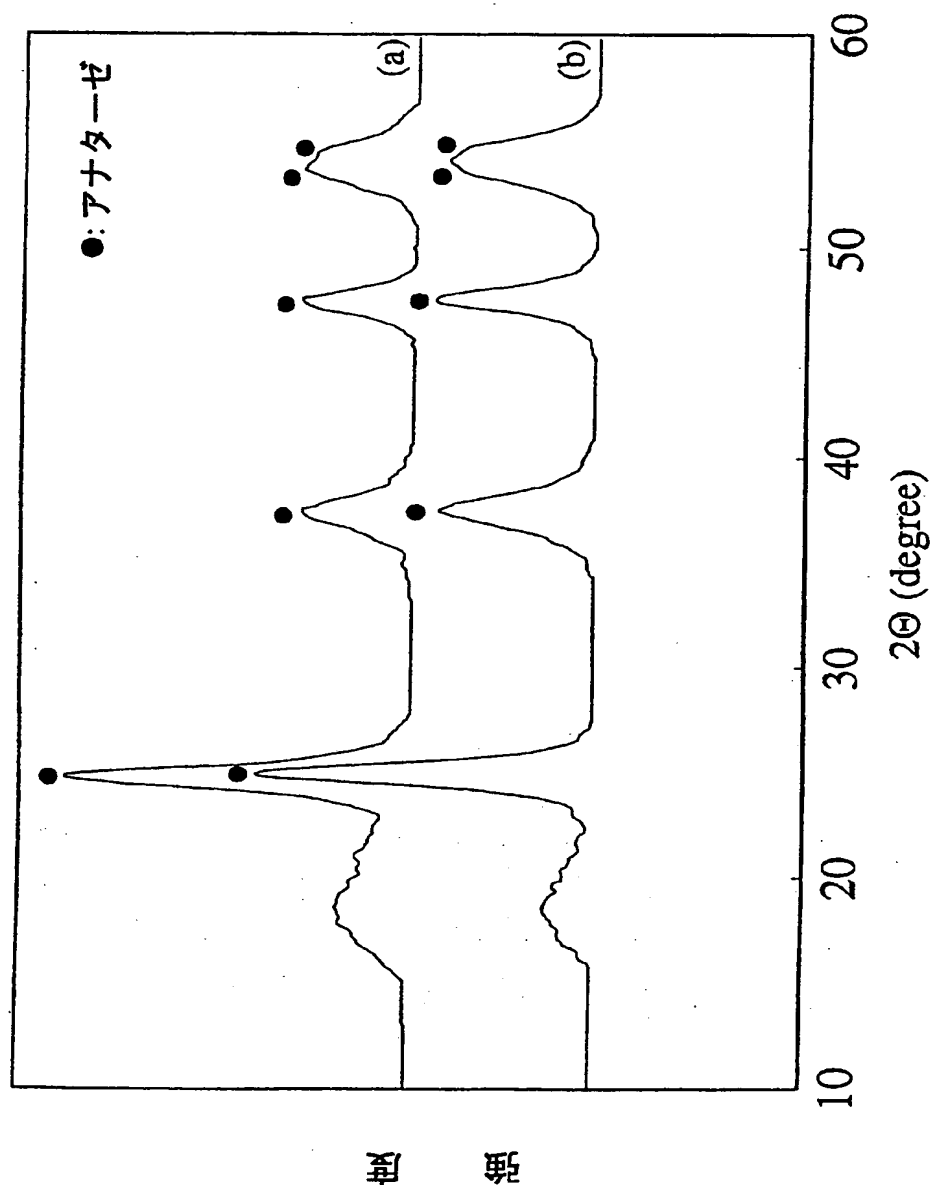
(34) 可視光を含む光を照射するための光源が、蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプである請求項33に記載の装置。

(35) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる太陽電池用電極。

(36) 請求項1～12及び21～25のいずれか1項に記載の触媒からな

る材料を用いる水の光分解用電極。

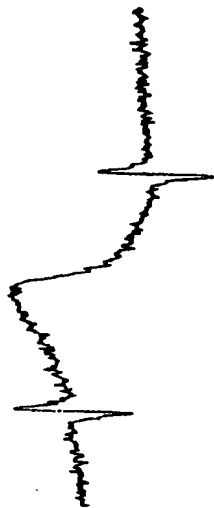
図 1

(a) 出発原料 TiO<sub>2</sub> (ST-01)

(b) 出発原料をラジオ波プラズマ処理したもの

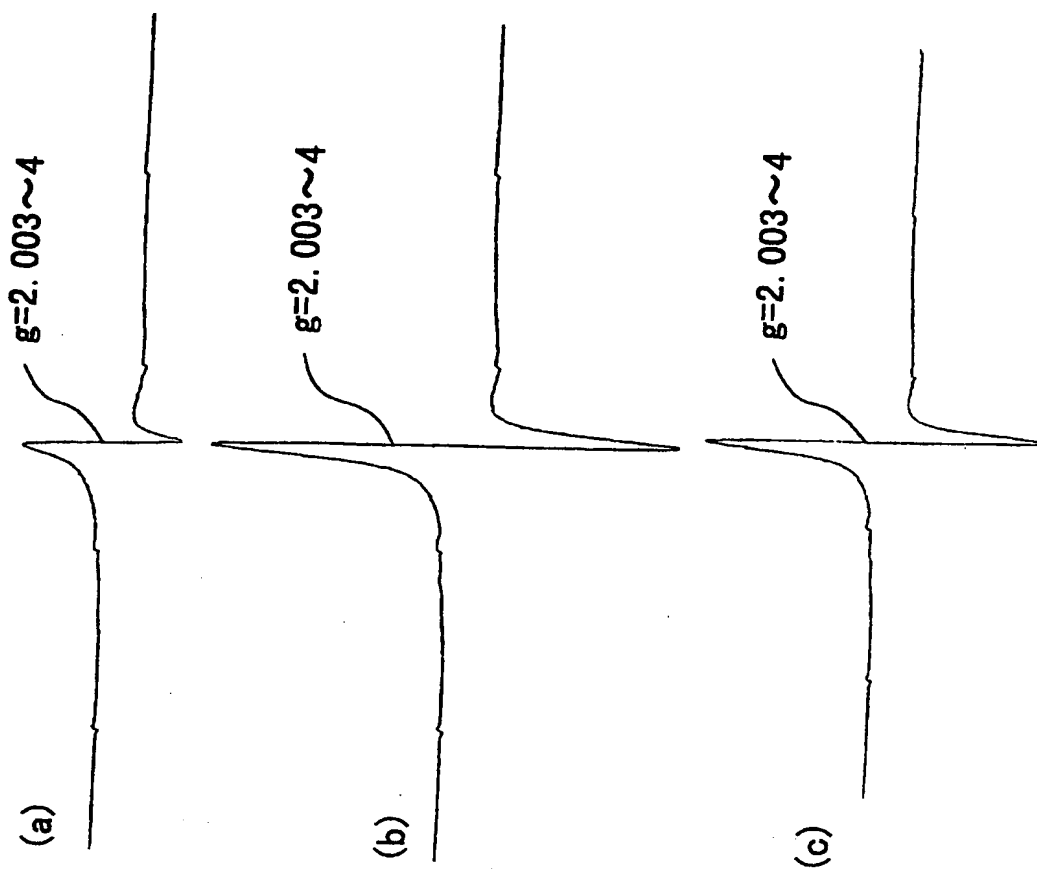
☒ 2 $g=2.003 \sim 4$ 

(a)

 $g=2.003 \sim 4$ 

(b)







## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 1999年08月13日 (13.08.1999) 金曜日 12時08分28秒

99593H

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	この特許協力条約に基づく国際出願願書(様式 - PCT/R0/101)は、右記によって作成された。	PCT 13.8.99 受領印
0-4-1		PCT-EASY Version 2.83 (updated 01.03.1999)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	99593H
I	発明の名称	可視光型光触媒及びその製造方法
II	出願人	出願人である (applicant only)
II-1	この欄に記載した者は	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-2	右の指定国についての出願人である。	有限会社環境デバイス研究所 ECODEVICE LABORATORY CO., LTD. 358-0026 日本国 埼玉県 入間市小谷田 三丁目7番4号 7-4, Koyata 3-chome Iruma-shi, Saitama 358-0026 Japan
II-4ja	名称	
II-4en	Name	
II-5ja	あて名:	
II-5en	Address:	
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	03-3837-7810
II-9	ファクシミリ番号	03-5817-1517
III-1	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-1	この欄に記載した者は	米国のみ (US only)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	杉原 慎一郎 SUGIHARA, Shinichiro 227-0052 日本国 神奈川県 横浜市青葉区梅が丘 12-37 12-37, Umegaoka, Aoba-ku Yokohama-shi, Kanagawa 227-0052 Japan
III-1-4ja	氏名(姓名)	
III-1-4en	Name (LAST, First)	
III-1-5ja	あて名:	
III-1-5en	Address:	
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

99593H

原本(出願用) - 印刷日時 1999年08月13日 (13.08.1999) 金曜日 12時08分28秒

IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	塩澤 寿夫
IV-1-1en	Name (LAST, First)	SHIOZAWA, Hisao
IV-1-2ja	あて名:	104-0031 日本国 東京都 中央区京橋 一丁目5番5号 KRFビル5階 特許事務所サイクス
IV-1-2en	Address:	c/o SIKs & Co. 5th Floor, KRF Bldg., 5-5, Kyobashi 1-chome Chuo-ku, Tokyo 104-0031 Japan
IV-1-3	電話番号	03-3271-1331
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-3271-1410
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1ja	氏名	今村 正純; 釜田 淳爾
IV-2-1en	Name(s)	IMAMAURA, Masazumi; KAMATA, Junji
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	AP: GH GM KE LS MW SD SZ UG ZW 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国 EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国 EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国 OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG 及びアフリカ知的所有権機構と特許協力条約の締約国である他の国
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&LI CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)



## 特許協力条約に基づく国際出願願書

99593H




原本（出願用） - 印刷日時 1999年08月13日（13.08.1999）金曜日 12時08分28秒

VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-1-1	先の出願日	1998年08月21日（21.08.1998）	
VI-1-2	先の出願番号	特願平10-235112	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VI-2	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-2-1	先の出願日	1998年09月04日（04.09.1998）	
VI-2-2	先の出願番号	特願平10-250250	
VI-2-3	国名	日本国 JP	
VI-3	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-3-1	先の出願日	1998年10月09日（09.10.1998）	
VI-3-2	先の出願番号	特願平10-287747	
VI-3-3	国名	日本国 JP	
VI-4	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-4-1	先の出願日	1998年11月30日（30.11.1998）	
VI-4-2	先の出願番号	特願平10-339772	
VI-4-3	国名	日本国 JP	
VI-5	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-5-1	先の出願日	1999年03月11日（11.03.1999）	
VI-5-2	先の出願番号	特願平11-064665	
VI-5-3	国名	日本国 JP	
VI-6	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-6-1	先の出願日	1999年07月22日（22.07.1999）	
VI-6-2	先の出願番号	特願平11-208138	
VI-6-3	国名	日本国 JP	
VI-7	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	VI-1, VI-2, VI-3, VI-4, VI-5, VI-6	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	4	-
VIII-2	明細書	36	-
VIII-3	請求の範囲	5	-
VIII-4	要約	1	99593h.txt
VIII-5	図面	3	-
VIII-7	合計	49	
VIII-8	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-8	手数料計算用紙	✓	-
VIII-9	別個の記名押印された委任状		-
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-17	その他	特許する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	-
VIII-17	その他	国際事務局の口座への振込を証明する書面	-
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号		
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

99593H

原本(出願用) - 印刷日時 1999年08月13日 (13.08.1999) 金曜日 12時08分28秒

IX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名(姓名)	塩澤 寿夫	
IX-2	提出者の記名押印		
IX-2-1	氏名(姓名)	今村 正純	
IX-3	提出者の記名押印		
IX-3-1	氏名(姓名)	釜田 淳爾	

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類 の実際の受理の日	
10-2	図面 :	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類 を補完する書類又は図面であつ てその後期間内に提出されたも のの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の 日	
10-5	出願人により特定された国際調 査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付し ていない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

特許協力条約に基づく国際出願願書(願書付属書 -  
手数料計算用紙)

99593H

原本(出願用) - 印刷日時 1999年08月13日 (13.08.1999) 金曜日 12時08分28秒

[この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない]

0	受理官庁記入欄			
0-1	国際出願番号			
0-2	受理官庁の日付印			
0-4	(付属書) この特許協力条約に基づく国際 出願願書付属書(様式 - PCT/RO/101(Annex))は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.83 (updated 01.03.1999)		
0-9	出願人又は代理人の書類記号	99593H		
2	出願人	有限会社環境デバイス研究所		
12	所定の手数料の計算	金額/係数	小計(JPY)	
12-1	送付手数料 T	⇒	18,000	
12-2	調査手数料 S	⇒	77,000	
12-3	国際手数料 基本手数料 (最初の30枚まで) b1	54,800		
12-4	30枚を越える用紙の枚数	19		
12-5	用紙1枚の手数料 (X)	1,300		
12-6	合計の手数料 b2	24,700		
12-7	b1 + b2 = B	79,500		
12-8	指定手数料 国際出願に含まれる指定国 数	78		
12-9	支払うべき指定手数料の数 (上限は10)	10		
12-10	1指定当たりの手数料 (X)	12,600		
12-11	合計の指定手数料 D	126,000		
12-12	PCT-EASYによる料金の 減額 R	-16,900		
12-13	国際手数料の合計 (B+D-R) I	⇒	188,600	
12-14	優先権証明書請求手数料 優先権証明書を請求した数	6		
12-15	1優先権証明書当たり (X) の手数料	1,500		
12-16	優先権証明書請求手数料 の合計 P	⇒	9,000	
12-17	納付すべき手数料の合計 (T+S+I+P)	⇒	292,600	
12-19	支払方法	送付手数料: 特許印紙 調査手数料: 特許印紙 国際手数料: 銀行口座への振込み 優先権証明書請求手数料: 特許印紙		

## EASYによるチェック結果と出願人による言及

13-1-1	出願人による言及 氏名(名称)	9263 弁理士 塩澤寿夫
13-1-2	出願人による言及 氏名(名称)	9621 弁理士 今村正純

13-1-3	出願人による言及 氏名(名称)	9584 弁理士 釜田淳爾
13-2-2	EASYによるチェック結果 指定国	Green? より多くの指定が可能です。確認してください。
13-2-6	EASYによるチェック結果 内訳	Green? 要約書とともに提示する図の番号が示されていません。
		Yellow 添付書類”別個の記名押印された委任状”が含まれていません。
13-2-9	EASYによるチェック結果 注釈	Yellow! 願書に表示しなければならない通常の項目はすべて他のPCT-EASYの機能で入力することができます。言及を用いた表示の有効性について確認してください。
13-2-10	EASYによるチェック結果 受理官庁/国際事務局記入欄	Green? この願書を作成したPCT-EASYは英語版ないし西欧言語版以外のWindows上で動作しています。ASCII文字以外の文字について、願書と電子データを注意して比較してください。

What is claimed is:

1. A catalyst having activity under the irradiation of a visible light characterized in that said catalyst is an oxide semiconductor having stable oxygen defects.
2. The catalyst according to Claim 1, wherein said oxide semiconductor is titanium dioxide.
3. The catalyst according to Claim 2, wherein said titanium dioxide is of anatase type or rutile type.
4. The catalyst according to Claim 2 or 3, wherein the primary particle size of said titanium dioxide is 10 nm or less in diameter.
5. The catalyst according to Claim 2, wherein the diffraction pattern of said titanium dioxide obtained by X-ray diffraction (XRD) is substantially free from patterns other than those assigned to anatase type titanium dioxide.
6. The catalyst according to one of Claims 2 to 5, wherein said catalyst exhibits NO<sub>x</sub> oxidation activity under the irradiation of a visible light at least in the wavelength region of from 400 to 600 nm.
7. The catalyst according to any one of Claims 2 to 6, wherein the ratio of the peak area obtained by X-ray photoelectron spectroscopy assigned to the 1s electrons of oxygen participating in the bonds with titanium to that assigned to the 2p electrons of titanium (O1s/Ti2p) is 1.99 or lower.
8. The catalyst according to Claim 7, wherein the area ratio (O1s/Ti2p) is in a range of from 1.5 to 1.95.

9. The catalyst according to any one of Claims 2 to 8, wherein the area ratio (O1s/Ti2p) remains substantially constant for time duration of 1 week or longer.

10. The catalyst according to any one of Claims 2 to 9, wherein the catalyst yields a signal having a g value of from 2.003 to 2.004 in the ESR measured in darkness at 77K under vacuum, provided that it yields a signal higher in intensity than the g value of from 2.003 to 2.004 above when measured at least under the irradiation of light in the wavelength region of from 420 to 600 nm at 77K in vacuum.

11. The catalyst according to any one of Claims 2 to 10, wherein a signal assigned to  $Ti^{3+}$ , which yields a g value of 1.96 when measured by ESR in darkness at 77K in vacuum, is substantially not observed on said catalyst.

12. The catalyst according to Claim 1, wherein said oxide semiconductor is hafnium oxide, zirconium oxide, strontium titanate, a titanium oxide-zirconium oxide based complex oxide, or a silicon oxide-titanium oxide based complex oxide.

13. A method for producing a catalyst having activity under the irradiation of a visible light, which comprises treating an oxide semiconductor with hydrogen plasma, characterized by performing said treatment in a state substantially free from the intrusion of air into the treatment system.

14. A method for producing a catalyst having activity under the irradiation of a visible light, which comprises treating

an oxide semiconductor with a plasma of rare gas element, characterized by performing said treatment in a state substantially free from the intrusion of air into the treatment system.

15. The method for producing a catalyst according to Claim 13 or 14, wherein said state substantially free from the intrusion of air into the treatment system is a state that the vacuum degree inside the tightly sealed system takes at least 10 minutes to make a change of 1 Torr.

16. A method for producing a catalyst having activity under the irradiation of a visible light, characterized by introducing ions of a rare gas element on at least a part of the surface of an oxide semiconductor by means of ion implantation.

17. A method for producing a catalyst having activity under the irradiation of a visible light characterized by heating an oxide semiconductor under vacuum.

18. The method for producing a catalyst according to one of Claims 13 to 17, wherein said oxide semiconductor is titanium dioxide, zirconium oxide, hafnium oxide, strontium titanate, a titanium oxide-zirconium oxide based complex oxide, or a silicon oxide-titanium oxide based complex oxide.

19. The method for producing a catalyst according to one of Claims 13 to 17, wherein said oxide semiconductor is an anatase type titanium dioxide.

20. A method for producing a catalyst having activity under the irradiation of a visible light, characterized by heating an anatase type titanium dioxide at a temperature of 400 °C or higher under a vacuum of 1 Torr or lower.

21. A catalyst having activity under the irradiation of a visible light, which was produced by the method according to any one of Claims 13 to 20.

22. The catalyst according to Claim 21, wherein said oxide semiconductor is titanium dioxide, zirconium oxide, hafnium oxide, strontium titanate, a titanium oxide-zirconium oxide based complex oxide, or a silicon oxide-titanium oxide based complex oxide.

23. The catalyst according to any one of Claims 1 to 12 or in Claim 21 or 22, wherein said activity under the irradiation of visible light is an oxidation activity or a reduction activity.

24. The catalyst according to one of Claims 1 to 12 or Claims 21 to 23, wherein said activity under the irradiation of visible light is a decomposition activity for inorganic and organic substances, or a bactericidal activity.

25. The catalyst according to any one of Claims 1 to 12 or Claims 21 to 23, wherein said catalyst is in a granular, a thin-film like, or a sheet-like shape.

26. An article characterized in that the catalyst according to any one of Claims 1 to 12 or Claims 21 to 25 has been provided on the surface of a base material.



27. The article according to Claim 26, wherein said base material is an exterior wall of a building, an exterior plane of a roof or a ceiling, an outer plane or an inner plane of a window glass, an interior wall of a room, a floor or a ceiling, a blind, a curtain, a protective wall of highway roads, an inner wall inside a tunnel, an outer plane or a reflective plane of an illuminating light, an interior surface of a vehicle, or a plane of a mirror.

28. A method for photo decomposing a substance, comprising decomposing the object to be decomposed by bringing, under the irradiation of a light containing a visible radiation, a medium containing the object to be decomposed into contact with a catalyst described in one of Claims 1 to 12 or in Claims 21 to 25, or with an article described in Claim 26 or 27.

29. The method according to Claim 28, wherein the object to be decomposed is at least one substance selected from the group consisting of inorganic compounds, organic compounds, microorganisms, and tumor cells.

30. The method according to Claim 28 or 29, wherein the medium is water or air.

31. The method according to one of Claims 28 to 30, wherein the light containing a visible radiation is sunlight or an artificial light.

32. The method according to any one of Claims 28 to 31, wherein the artificial light is a light emitted from a fluorescent lamp,

an incandescent lamp, and/or a halogen lamp.

33. A photodecomposition device comprising a photocatalyst unit having the catalyst according to any one of Claims 1 to 12 or Claims 21 to 25 provided on the surface of a base material, and a light source for irradiating a light including visible radiation to said photocatalyst.

34. The device according to Claim 33, wherein the light source for irradiating a light containing a visible radiation is a fluorescent lamp, an incandescent lamp, and/or a halogen lamp.

35. An electrode for solar cell, which utilizes a material comprising the catalyst according to any one of Claims 1 to 12 or Claims 21 to 25.

36. An electrode for use in the photodecomposition of water, which utilizes a material comprising the catalyst according to any one of Claims 1 to 12 or Claims 21 to 25.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

## Declaration and Power of Attorney for Patent Application

### 特許出願宣言書及び委任状

### Japanese Language Declaration

### 日本語宣言書

私は、以下に記名された発明者として、ここに下記の通り宣言する：

As a below named inventor, I hereby declare that:

私の住所、郵便の宛先そして国籍は、私の氏名の後に記載された通りである。

My residence, post office address and citizenship are as stated next to my name.

下記の名称の発明について、特許請求範囲に記載され、且つ特許が求められている発明主題に関して、私は、最初、最先且つ唯一の発明者である（唯一の氏名が記載されている場合）か、或いは最初、最先且つ共同発明者である（複数の氏名が記載されている場合）と信じている。

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

### VISIBLE-RADIATION ACTIVATING TYPE

### PHOTOCATALYST AND PRODUCTION METHOD

### THEREOF

上記発明の明細書はここに添付されているが、下記の額がチェックされている場合は、この限りでない：

the specification of which is attached hereto unless the following box is checked:

☐ \_\_\_\_\_ の日に出版され、  
この出版の米国出版番号またはPCT国際出版番号は、  
\_\_\_\_\_ であり、且つ  
\_\_\_\_\_ の日に補正された出版（該当する場合）

☒ was filed on 13 August 1999  
as United States Application Number or  
PCT International Application Number  
PCT/JP99/04396 and was amended on  
\_\_\_\_\_ (if applicable).

私は、上記の補正書によって補正された、特許請求範囲を含む上記明細書を検討し、且つ内容を理解していることをここに表明する。

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

私は、連邦規則法典第37編規則1.56に定義されている、特許性について重要な情報を開示する義務があることを認める。

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56.

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.4 hours to complete. Time will vary depending upon the need of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, DC 20231.

## Japanese Language Declaration (日本語宣言書)

私は、ここに、以下に記載した外国での特許出願または発明者証の出願、或いは米国以外の少なくとも一国を指定している米国法典第35編第365条(a)によるPCT国際出願について、同第119条(a)-(d)項又は第365条(b)項に基づいて優先権を主張するとともに、優先権を主張する本出願の出願日より前の出願日を有する外国での特許出願または発明者証の出願、或いはPCT国際出願については、いかなる出願も、下記の枠内をチェックすることにより示した。

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, Section 119(a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or 365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application for which priority is claimed.

### Prior Foreign Application(s)

外国での先行出願

10/235112  
10/250250

(Number)

(番号)

10/287747  
10/339772

(Number)

(番号)

Japan  
Japan

(Country)

(国名)

Japan  
Japan

(Country)

(国名)

21 August 1998  
4 September 1998

(Day/Month/Year Filed)

(出願日/月/年)

9 October 1998  
30 November 1998

(Day/Month/Year Filed)

(出願日/月/年)

Priority Not Claimed

優先権主張なし

☐

☐

私は、ここに、下記のいかなる米国仮特許出願についても、その米国法典第35編第119条(e)項の利益を主張する。

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

(Application No.)

(出願番号)

(Filing Date)

(出願日)

(Application No.)

(出願番号)

(Filing Date)

(出願日)

私は、ここに、下記のいかなる米国出願についても、その米国法典第35編第120条に基づく利益を主張し、又米国を指定するいかなるPCT国際出願についても、その同第365条(c)に基づく利益を主張する。また、本出願の各特許請求の範囲の主題が、米国法典第35編第112条第1段に規定された態様で、先行する米国出願又はPCT国際出願に開示されていない場合においては、その先行出願の出願日と本国内出願日またはPCT国際出願日との間の期間中に入手された情報で、連邦規則法典第37編規則1.56に定義された特許性に関わる重要な情報について開示義務があることを承認する。

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 120 of any United States application(s), or 365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code Section 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of application.

(Application No.)

(出願番号)

(Filing Date)

(出願日)

(Status: Patented, Pending, Abandoned)

(現況: 特許許可、係属中、放棄)

(Application No.)

(出願番号)

(Filing Date)

(出願日)

(Status: Patented, Pending, Abandoned)

(現況: 特許許可、係属中、放棄)

私は、ここに表明された私自身の知識に係わる陳述が真実であり、且つ情報と信ずることに基づく陳述が、真実であると信じられることを宣言し、さらに、故意に虚偽の陳述などを行った場合は、米国法典第18編第1001条に基づき、罰金または拘禁、若しくはその両方により処罰され、またそのような故意による虚偽の陳述は、本出願またはそれに対して発行されるいかなる特許も、その有効性に問題が生ずることを理解した上で陳述が行われたことを、ここに宣言する。

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

### Japanese Language Declaration (日本語宣言書)

私は、ここに、以下に記載した外国での特許出願または発明者証の出願、或いは米国以外の少なくとも一国を指定している米国法典第35編第365条(a)によるPCT国際出願について、同第119条(a)-(d)項又は第365条(b)項に基づいて優先権を主張するとともに、優先権を主張する本出願の出願日より前の出願日を有する外国での特許出願または発明者証の出願、或いはPCT国際出願については、いかなる出願も、下記の枠内をチェックすることにより示した。

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, Section 119(a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or 365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application for which priority is claimed.

Prior Foreign Application(s)

Priority Not Claimed

外国での先行出願

優先権主張なし

11/64665  
11/208138

Japan  
Japan

11 March 1999  
22 July 1999

(Number)  
(番号)

(Country)  
(国名)

(Day/Month/Year Filed)  
(出願日/月/年)

☐

PCT/JP99/04396

WIPO

13 August 1999

(Number)  
(番号)

(Country)  
(国名)

(Day/Month/Year Filed)  
(出願日/月/年)

☐

私は、ここに、下記のいかなる米国仮特許出願についても、その米国法典第35編第119条(e)項の利益を主張する。

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

(Application No.)  
(出願番号)

(Filing Date)  
(出願日)

(Application No.)  
(出願番号)

(Filing Date)  
(出願日)

私は、ここに、下記のいかなる米国出願についても、その米国法典第35編第120条に基づく利益を主張し、又米国を指定するいかなるPCT国際出願についても、その同第365条(c)に基づく利益を主張する。また、本出願の各特許請求の範囲の主題が、米国法典第35編第112条第1段に規定された態様で、先行する米国出願又はPCT国際出願に開示されていない場合においては、その先行出願の出願日と本国内出願日またはPCT国際出願日との間の期間中に入手された情報で、連邦規則法典第37編規則1.56に定義された特許性に関わる重要な情報について開示義務があることを承認する。

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Section 120 of any United States application(s), or 365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code Section 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of application.

(Application No.)  
(出願番号)

(Filing Date)  
(出願日)

(Status: Patented, Pending, Abandoned)  
(現況: 特許許可、係属中、放棄)

(Application No.)  
(出願番号)

(Filing Date)  
(出願日)

(Status: Patented, Pending, Abandoned)  
(現況: 特許許可、係属中、放棄)

私は、ここに表明された私自身の知識に係わる陳述が真実であり、且つ情報と信ずることに基づく陳述が、真実であると信じられることを宣言し、さらに、故意に虚偽の陳述などを行った場合は、米国法典第18編第1001条に基づき、罰金または拘禁、若しくはその両方により処罰され、またそのような故意による虚偽の陳述は、本出願またはそれに対して発行されるいかなる特許も、その有効性に問題が生ずることを理解した上で陳述が行われたことを、ここに宣言する。

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

Japanese Language Declaration  
(日本語宣言書)

委任状: 私は本出願を審査する手続を行い、且つ米国特許商標庁との全ての業務を遂行するために、記名された発明者として、下記の弁護士及び/または弁理士を任命する。(氏名及び登録番号を記載すること) **Lawrence Rosenthal, Reg. No. 24,377;**  
**Steven B. Pokotilow, Reg. No. 26,405; James J. DeCarlo, Reg. No. 36,120 and**  
**Matthew W. Siegal, Reg. No. 32,941**

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith (list name and registration number).

書類送付先

Send Correspondence to:

**STROOCK & STROOCK & LAVAN LLP**  
**180 Maiden Lane**  
**New York, New York 10038-4982**

直通電話連絡先: (氏名及び電話番号)

Direct Telephone Calls to: (name and telephone number)

**Matthew W. Siegal, Esq.**  
**STROOCK & STROOCK & LAVAN LLP**  
**(212) 806-5400**

唯一または第一発明者氏名

Full name of sole or first inventor

**Shinichiro Sugihara**

発明者の署名

日付

Inventor's signature

Date

住所

Residence

**Yokohama-shi, Kanagawa, Japan**

国籍

Citizenship

**Japan**

郵便の宛先

Post Office Address

**12-37, Umegaoka, Aoba-ku**

**Yokohama-shi, Kanagawa 227-0052**  
**Japan**

第二共同発明者がいる場合、その氏名

Full name of second joint inventor, if any

第二共同発明者の署名

日付

Second inventor's signature

Date

住所

Residence

国籍

Citizenship

郵便の宛先

Post Office Address

(第三以下の共同発明者についても同様に記載し、署名をすること)

(Supply similar information and signature for third and subsequent joint inventors.)

P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 04 DEC 2000

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 99593H	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/04396	国際出願日 (日.月.年) 13.08.99	優先日 (日.月.年) 21.08.98
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. <sup>7</sup> B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86, C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04		
出願人 (氏名又は名称) 有 限 会 社 環 境 デ バ イ ス 研 究 所		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 5 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☒ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.03.00	国際予備審査報告を作成した日 13.11.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  関 美 祝	4 G 9 0 4 5
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

## 1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-36 ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 8, 13-16, 18, 19, 21, 22, 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 27, 29-32, 34 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 1, 3-5, 7, 9-12, 17, 20, 項、 04.08.00 付の書簡と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 23-26, 28, 33, 35-39 項、 04.08.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-3 ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 2, 6 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1, 3-5, 7-39	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1, 3-5, 7-39	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1, 3-5, 7-39	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1, 3-5, 7-39に係る発明は、国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず新規性を有する。

特に、

請求の範囲1, 3-5に係る発明の、少なくとも400~600nmの可視光照射下でNO<sub>x</sub>酸化活性を有する安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンからなる触媒

請求の範囲7-9, 37-39に係る発明の、安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンであって、X線光電子分光法による特定の測定値を有する触媒

請求の範囲10-11, 37-39に係る発明の、安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンであって、特定のESR測定値を有する触媒

請求の範囲12に係る発明の、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体からなる触媒

請求の範囲13-22に係る発明の、安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒の特定の製造方法及び前記方法で製造された触媒は、何れの文献にも開示されていない。

そして、上記の新規性を有する触媒の用途に関する請求の範囲23-36に係る発明も、何れの文献にも開示されていない。

## VI. ある種の引用文献

## 1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 11-12115, A 「P, X」, 「P, Y」	19.01.99	20.06.97	
JP, 11-47609, A 「P, X」, 「P, Y」 請求の範囲14の希ガス類元素プラズマ処理による方法が記載されている。	23.02.99	01.08.97	
JP, 2000-157841, A 「E, X」	13.06.00	30.11.98	

## 2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

請求の範囲

- (1) (補正後) 安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンであり、かつ少なくとも400～600 nmの可視光照射下でNO<sub>x</sub>酸化活性を有することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。
- (2) (削除)
- (3) (補正後) 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項1に記載の触媒。
- (4) (補正後) 二酸化チタンの一次粒子径が10 nm以下である請求項1または3に記載の触媒。
- (5) (補正後) 二酸化チタンがX線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない請求項1に記載の触媒。
- (6) (削除)
- (7) (補正後) 安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンであり、かつX線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比(O 1s / Ti 2p)が1.99以下であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。
- (8) 面積比(O 1s / Ti 2p)が1.5～1.95の範囲である請求項7に記載の触媒。
- (9) (補正後) 面積比(O 1s / Ti 2p)が1週間以上実質的に一定している請求項7または8に記載の触媒。

(10) (補正後) 安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンであり、かつ真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、 $g$ 値が2.003～4であるシグナルが観測され、かつこの $g$ 値が2.003～4であるシグナルは真空中、77 Kにおいて少なくとも420 nm～600 nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きいことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。

(11) (補正後) 真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、 $g$ 値が1.96を示す $Ti^{3+}$ に帰属されるシグナルが実質的に観測されない、請求項10に記載の触媒。

(12) (補正後) 安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であり、かつ前記酸化物半導体が酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。

(13) 酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(14) 酸化物半導体を希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(15) 処理系内への大気の侵入が実質的にない状態が、密閉された系の真空度が1 トール変化するのに少なくとも10分を要する状態である請求項13または14に記載の製造方法。

(16) 酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(17) (補正後) 酸化物半導体を真空下、加熱することを特徴とする安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(18) 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項13～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(19) 酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンである請求項13～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(20) (補正後) アナターゼ型二酸化チタンを1トール以下の真空下、400℃以上に加熱することを特徴とする安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(21) 請求項13～20のいずれか1項に記載の方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒。

(22) 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項21に記載の触媒。

(23) (補正後) 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1、3～5、7～12及び21～22のいずれか1項に記載の触媒。

(24) (補正後) 可視光照射下での活性が、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である請求項1、3～5、7～12及び21～23のいずれか

1 項に記載の触媒。

(25) (補正後) 粒子状、薄膜状または板状である請求項 1、3～5、7～12 及び 21～23 のいずれか 1 項に記載の触媒。

(26) (補正後) 請求項 1、3～5、7～12 及び 21～25 のいずれか 1 項に記載の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品。

(27) 基材が建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面である請求項 26 に記載の物品。

(28) (補正後) 請求項 1、3～5、7～12 及び 21～25 のいずれか 1 項に記載の触媒または請求項 26 または 27 に記載の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法。

(29) 被分解物が、無機化合物、有機化合物、微生物菌体及び腫瘍細胞からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の物質である請求項 28 に記載の方法。

(30) 媒体が水又は空気である請求項 28 または 29 に記載の方法。

(31) 可視光を含む光が太陽光線または人工光線である請求項 28～30 のいずれか 1 項に記載の方法。

(32) 人工光線が蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプからの光線である請求項 28～31 のいずれか 1 項に記載の方法。

(33) (補正後) 請求項 1、3～5、7～12 及び 19～25 のいずれか 1 項に記載の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含

む光を照射するための光源とからなる、光分解装置。

(34) 可視光を含む光を照射するための光源が、蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプである請求項33に記載の装置。

(35) (補正後) 請求項1、3～5、7～12及び19～25のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる太陽電池用電極。

(36) (補正後) 請求項1、3～5、7～12及び19～25のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる水の光分解用電極。

(37) (追加) 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項7～11のいずれか一項に記載の触媒。

(38) (追加) 二酸化チタンの一次粒子径が10nm以下である請求項7～11のいずれか一項に記載の触媒。

(39) (追加) 二酸化チタンがX線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない請求項7～11のいずれか一項に記載の触媒。

請求の範囲

- (1) (補正後) 安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンであり、かつ少なくとも400～600 nmの可視光照射下でNO<sub>x</sub>酸化活性を有することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。
- (2) (削除)
- (3) (補正後) 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項1に記載の触媒。
- (4) (補正後) 二酸化チタンの一次粒子径が10 nm以下である請求項1または3に記載の触媒。
- (5) (補正後) 二酸化チタンがX線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない請求項1に記載の触媒。
- (6) (削除)
- (7) (補正後) 安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンであり、かつX線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比(O1s/Ti2p)が1.99以下であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。
- (8) 面積比(O1s/Ti2p)が1.5～1.95の範囲である請求項7に記載の触媒。
- (9) (補正後) 面積比(O1s/Ti2p)が1週間以上実質的に一定している請求項7または8に記載の触媒。



(10) (補正後) 安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンであり、かつ真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003～4であるシグナルが観測され、かつこのg値が2.003～4であるシグナルは真空中、77 Kにおいて少なくとも420 nm～600 nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きいことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。

(11) (補正後) 真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示す $Ti^{3+}$ に帰属されるシグナルが実質的に観測されない、請求項10に記載の触媒。

(12) (補正後) 安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であり、かつ前記酸化物半導体が酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。

(13) 酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(14) 酸化物半導体を希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(15) 処理系内への大気の侵入が実質的にない状態が、密閉された系の真空度が1 トール変化するのに少なくとも10分を要する状態である請求項13または14に記載の製造方法。

(16) 酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(17) (補正後) 酸化物半導体を真空下、加熱することを特徴とする安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(18) 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項13～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(19) 酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンである請求項13～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(20) (補正後) アナターゼ型二酸化チタンを1トール以下の真空下、400℃以上に加熱することを特徴とする安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

(21) 請求項13～20のいずれか1項に記載の方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒。

(22) 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物である請求項21に記載の触媒。

(23) (補正後) 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1、3～5、7～12及び21～22のいずれか1項に記載の触媒。

(24) (補正後) 可視光照射下での活性が、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である請求項1、3～5、7～12及び21～23のいずれか

1 項に記載の触媒。

(25) (補正後) 粒子状、薄膜状または板状である請求項 1、3～5、7～12 及び 21～23 のいずれか 1 項に記載の触媒。

(26) (補正後) 請求項 1、3～5、7～12 及び 21～25 のいずれか 1 項に記載の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品。

(27) 基材が建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面である請求項 26 に記載の物品。

(28) (補正後) 請求項 1、3～5、7～12 及び 21～25 のいずれか 1 項に記載の触媒または請求項 26 または 27 に記載の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法。

(29) 被分解物が、無機化合物、有機化合物、微生物菌体及び腫瘍細胞からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の物質である請求項 28 に記載の方法。

(30) 媒体が水又は空気である請求項 28 または 29 に記載の方法。

(31) 可視光を含む光が太陽光線または人工光線である請求項 28～30 のいずれか 1 項に記載の方法。

(32) 人工光線が蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプからの光線である請求項 28～31 のいずれか 1 項に記載の方法。

(33) (補正後) 請求項 1、3～5、7～12 及び 19～25 のいずれか 1 項に記載の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含

む光を照射するための光源とからなる、光分解装置。

(34) 可視光を含む光を照射するための光源が、蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプである請求項33に記載の装置。

(35) (補正後) 請求項1、3～5、7～12及び19～25のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる太陽電池用電極。

(36) (補正後) 請求項1、3～5、7～12及び19～25のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる水の光分解用電極。

(37) (追加) 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項7～11のいずれか一項に記載の触媒。

(38) (追加) 二酸化チタンの一次粒子径が10nm以下である請求項7～11のいずれか一項に記載の触媒。

(39) (追加) 二酸化チタンがX線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターンを実質的に有さない請求項7～11のいずれか一項に記載の触媒。

09/763394  
5000  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 99593H	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/04396	International filing date (day/month/year) 13 August 1999 (13.08.99)	Priority date (day/month/year) 21 August 1998 (21.08.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86, C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04		
Applicant ECODEVICE LABORATORY CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 17 March 2000 (17.03.00)	Date of completion of this report 13 November 2000 (13.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04396

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages 1-36, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages 8, 13-16, 18, 19, 21, 22, 27, 29-32, 34, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 1, 3-5, 7, 9-12, 17, 20, 23-26, 28, 33, 35-39, filed with the letter of 04 August 2000 (04.08.2000)
- ☒ the drawings:  
pages 1-3, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 2, 6
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1, 3-5, 7-39	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 3-5, 7-39	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 3-5, 7-39	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

The invention described in Claims 1, 3 to 5 and 7 to 39 is not disclosed in any of the documents cited in the international search report and is, therefore, novel.

The invention disclosed in Claims 1 and 3 to 5 is a catalyst comprising titanium dioxide having a stable oxygen deficiency and which has an NO<sub>x</sub> acid activity under visible radiation exposure of at least between 400 and 600nm. The invention disclosed in Claims 7 to 9 and 37 to 39 is a catalyst that is titanium dioxide having a stable oxygen deficiency and which has a specified measurement value calculated using X-ray photoelectron spectroscopy. The invention disclosed in Claims 10, 11 and 37 to 39 is a catalyst that is a titanium dioxide having a stable oxygen deficiency and which has a specific ESR measurement value. The invention disclosed in Claim 12 is a catalyst comprising an oxide semiconductor having a stable oxygen deficiency. The inventions disclosed in Claims 13 to 22 are specific manufacturing methods of a catalyst which has a stable oxygen deficiency and which is active under visible radiation exposure and the catalysts manufactured using the aforementioned methods. None of the inventions listed above are disclosed in any prior art document.

Furthermore, none of the uses of this novel catalyst described above, which are described in Claims 23 to 36,

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/JP 99/04396

are disclosed in any prior art document.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04396

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP,11-12115,A [P,X],[P,Y]	19 January 1999 (19.01.1999)	20 June 1997 (20.06.1997)	
JP,11-47609,A [P,X],[P,Y]	23 February 1999 (23.02.1999)	01 August 1997 (01.08.1997)	
*See suppl.sheet			
JP,2000-157841,A [E,X]	13 June 2000 (13.06.2000)	30 November 1998 (30.11.1998)	

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/JP 99/04396

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI. 1.

This document discloses the method using rare gas element plasma processing described in Claim 14.

特許協力条約

発信人 日本国特許庁（国際予備審査機関）

出願人代理人

塩澤 寿夫

殿

あて名

〒104-0031

東京都中央区京橋一丁目5番5号

KRFビル5階

特許事務所サイクス

PCT見解書

(法第13条)  
[PCT規則66]

発送日  
(日.月.年)

06.06.00

出願人又は代理人

の書類記号

99593H

応答期間

上記発送日から 2 月以内

国際出願番号

PCT/J P 99/04396

国際出願日

(日.月.年) 13.08.99

優先日

(日.月.年) 21.08.98

国際特許分類 (IPC) Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86,  
C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04

出願人 (氏名又は名称)

有限会社環境デバイス研究所

1. これは、この国際予備審査機関が作成した 1 回目の見解書である。

2. この見解書は、次の内容を含む。

I ☒ 見解の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解の不作成

IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ 法第13条 (PCT規則66.2(a)(ii)) に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☒ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☐ 国際出願に対する意見

3. 出願人は、この見解書に応答することが求められる。

いつ?

上記応答期間を参照すること。この応答期間に間に合わないときは、出願人は、法第13条 (PCT規則66.2(d)) に規定するとおり、その期間の経過前に国際予備審査機関に期間延長を請求することができる。ただし、期間延長が認められるのは合理的な理由があり、かつスケジュールに余裕がある場合に限られることに注意されたい。

どのように?

法第13条 (PCT規則66.3) の規定に従い、答弁書及び必要な場合には、補正書を提出する。補正書の様式及び言語については、法施行規則第62条 (PCT規則66.8及び66.9) を参照すること。

なお

補正書を提出する追加の機会については、法施行規則第61条の2 (PCT規則66.4) を参照すること。補正書及び/又は答弁書の審査官による考慮については、PCT規則66.4の2を参照すること。審査官との非公式の連絡については、PCT規則66.6を参照すること。

応答がないときは、国際予備審査報告は、この見解書に基づき作成される。

4. 国際予備審査報告作成の最終期限は、PCT規則69.2の規定により 21.12.00 である。

名称及びあて先

日本国特許庁 (IPEA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4 G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## I. 見解の基礎

1. この見解書は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に回答するために提出された差替え用紙は、この見解書において「出願時」とする。)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき見解書を作成した。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この見解書は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第13条(PCT規則66.2(a)(ii)に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	6-16, 35, 36	有
	請求の範囲	1-5, 17-34	無
進歩性(IS)	請求の範囲	6-16	有
	請求の範囲	1-5, 17-36	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-36	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明

## 請求の範囲1-3, 23-34

国際調査報告で引用された文献1(JP, 10-146530, A(日本板硝子テクニサーチ株式会社)2.6月.1998(02.06.98))に記載されているので新規性を有しない。

上記文献1には、表面よりも深い層におけるO/Ti原子数比が表面におけるO/Ti原子数比よりも小さい酸化チタン系光触媒が記載されており、可視光にも応答することも記載されている。

## 請求の範囲4, 5, 17-25, 26, 27, 28-32, 33, 34

国際調査報告で引用された文献2(JP, 11-12115, A(工業技術院長)19.1月.1999(19.01.99))に記載されているので新規性を有しない。

また、上記文献2により進歩性を有しない。

上記文献1には、酸素欠陥を有するアナターゼ結晶形の二酸化チタンを有効成分とする品質保持剤が記載されており、自然光や可視光、電球や蛍光灯の光で光触媒作用が発揮されること、二酸化チタンは超微粒子を用いることも記載されている。

酸素欠陥を有する二酸化チタンの製造方法は、無酸素雰囲気中で加熱(500℃、800℃等)することにより行うことが記載されており、減圧下で行うと迅速に製造できること、純度100%に近いものが好ましいことも記載されている。

また、酸化チタン光触媒を適宜物品の表面等に適用して光触媒能を発揮することや、適当な光源を備えた装置に配置して用いることは常套手段と認める。

なお、請求の範囲4, 5, 17, 20に記載された発明は、1999年7月22日の出願に基づくものと認定した。

## VI. ある種の引用文献

## 1. ある種の公表された文書(PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 11-12115, A 「P, X」, 「P, Y」	19.01.99	20.06.97	
JP, 11-47609, A 「P, X」, 「P, Y」	23.02.99	01.08.97	

請求の範囲14の希ガス類元素プラズマ処理による方法が記載されている。

## 2. 書面による開示以外の開示(PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V. 欄の続き

請求の範囲35, 36

文献1または2と、国際調査報告で引用された文献4(JP, 4-342964, A(日本電信電話株式会社)30.11月.1992(30.11.92))、国際調査報告で引用された文献5(JP, 9-234344, A(工業技術院長)9.9月.1997(09.09.97))及び国際調査報告で引用された文献6(JP, 9-85099, A(株式会社ニコン)31.3月.1997(31.03.97))とにより進歩性を有しない。

上記文献1または2に記載されている、可視光で活性を有する光触媒を、上記文献4-6に教示されている太陽電池用電極あるいは水の分解用電極等の光触媒の通常の用途に応用することは当業者にとって容易である。

発信人 日本国特許庁（国際予備審査機関）



出願人代理人

塩澤 寿夫

殿

あて名

〒 104-0031

東京都 中央区 京橋 一丁目5番5号

KRFビル 5階

特許事務所 サイクス

PCT見解書

(法第13条)

(PCT規則66)

発送日  
(日.月.年)

03.10.00

出願人又は代理人

の書類記号

99593H

応答期間

上記発送日から 1 月以内

国際出願番号

PCT/J P99/04396

国際出願日

(日.月.年) 13.08.99

優先日

(日.月.年) 21.08.98

国際特許分類 (IPC) Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86,  
C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04

出願人 (氏名又は名称)

有限会社環境デバイス研究所

1. これは、この国際予備審査機関が作成した 2 回目の見解書である。
2. この見解書は、次の内容を含む。
- I ☒ 見解の基礎
  - II ☐ 優先権
  - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解の不作成
  - IV ☐ 発明の単一性の欠如
  - V ☒ 法第13条 (PCT規則66.2(a)(ii)) に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - VI ☒ ある種の引用文献
  - VII ☐ 国際出願の不備
  - VIII ☐ 国際出願に対する意見
3. 出願人は、この見解書に応答することが求められる。
- いつ? 上記応答期間を参照すること。この応答期間に間に合わないときは、出願人は、法第13条 (PCT規則66.2(d)) に規定するとおり、その期間の経過前に国際予備審査機関に期間延長を請求することができる。ただし、期間延長が認められるのは合理的な理由があり、かつスケジュールに余裕がある場合に限られることに注意されたい。
- どのように? 法第13条 (PCT規則66.3) の規定に従い、答弁書及び必要な場合には、補正書を提出する。補正書の様式及び言語については、法施行規則第62条 (PCT規則66.8及び66.9) を参照すること。
- なお 補正書を提出する追加の機会については、法施行規則第61条の2 (PCT規則66.4) を参照すること。補正書及び/又は答弁書の審査官による考慮については、PCT規則66.4の2を参照すること。審査官との非公式の連絡については、PCT規則66.6を参照すること。
- 応答がないときは、国際予備審査報告は、この見解書に基づき作成される。
4. 国際予備審査報告作成の最終期限は、PCT規則69.2の規定により 21.12.00 である。

名称及びあて先

日本国特許庁 (IPEA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



## I. 見解の基礎

1. この見解書は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この見解書において「出願時」とする。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-36 ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 8, 13-16, 18, 19, 21, 22, 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 27, 29-32, 34 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 1, 3-5, 7, 9-12, 17, 20, 項、 04. 08. 00 付の書簡と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 23-26, 28, 33, 35-39 項、 04. 08. 00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-3 ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

## 2.

上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき見解書を作成した。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 2, 6 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この見解書は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第13条（PCT規則66.2(a)(ii)に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	4, 12-22, 35, 36, 38	有
	請求の範囲	1, 3, 5, 7-11, 23-34, 37, 39	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	4, 12-22, 38	有
	請求の範囲	1, 3, 5, 7-11, 23-37, 39	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1, 3-5, 7-39	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明

文献1:JP, 10-146530, A(日本板硝子テクノロジー株式会社)2.6月.1998  
 文献4:JP, 4-342964, A(日本電信電話株式会社)30.11月.1992  
 文献5:JP, 9-234344, A(工業技術院長)9.9月.1997  
 文献6:JP, 9-85099, A(株式会社ニコン)31.3月.1997

請求の範囲1, 3, 5, 7-9, 10-11, 23-34, 37, 39

国際調査報告で引用された文献1に記載されているので新規性を有しない。

[請求の範囲1, 3, 5]

文献1には、表面よりも深い層におけるO/Ti原子数比が表面におけるO/Ti原子数比よりも小さい酸化チタン系光触媒が記載されている。文献1明細書10段落には、前記光触媒は酸素欠陥を有するため可視光に応答することが記載されており、同37段落には可視光源としてXeランプを用いて、420nm以上の波長の光を照射した時の光触媒活性評価を示している。そして、光触媒がNO<sub>x</sub>酸化活性を有することは周知の事項である。

また、同32段落には、X線回折による測定の結果、アナターゼ型酸化チタン構造を有していることが明らかになったことが記載されている。

[請求の範囲7-9, 37, 39]

文献1明細書5段落には、ラザフォード・バックスキャタリング法で測定して、光触媒の表面から深い層におけるO/Ti原子数比が1.0~1.8の範囲であることが記載されている。請求の範囲7, 8に記載されているX線電子分光法による分析と、文献1に記載されている分析方法は異なるが、両者ともに二酸化チタンの酸素欠陥量を示し、ともに可視光において光触媒活性を示すものであるから、両者の計測値を換算すれば同一の範囲内にある蓋然性が高いものと認められる。

また文献1の光触媒は、酸素欠陥を利用して可視光応答性を得ているものであるから、その酸素欠陥は安定に存在するものと認められる。

請求の範囲37, 39については上記参照。

## VI. ある種の引用文献

## 1. ある種の公表された文書(PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 11-12115, A 「P, X」, 「P, Y」	19.01.99	20.06.97	
JP, 11-47609, A 「P, X」, 「P, Y」 請求の範囲14の希ガス類元素プラズマ処理による方法が記載されている。	23.02.99	01.08.97	
JP, 2000-157841, A 「E, X」	13.06.00	30.11.98	

## 2. 書面による開示以外の開示(PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V. 欄の続き

[請求の範囲10-11]

文献1に記載されている光触媒は、酸素欠陥を有し可視光活性のものである。そして、本願明細書には、ESR測定値のg値2.003~4は、酸化チタンの酸素欠陥に帰属されるシグナルであり、可視光活性の優れた光触媒であれば、前記シグナルが暗黒下より光照射下で測定した場合に高くなるものであることが記載されており、可視光活性のある光触媒であれば $Ti^{3+}$ に帰属されるシグナルが実質的に観測されないものであることも記載されている。

以上のことから、文献1記載の光触媒も請求の範囲10, 11に記載された測定結果と同様な測定結果を有する蓋然性が高いものと認められる。

[請求の範囲23, 24, 25, 26-27, 28-32, 33, 34]

請求の範囲23, 24に記載された可視光照射下での光触媒活性及び請求の範囲28-31に記載された光分解方法は、光触媒が通常有する活性及び光分解方法である。

文献1明細書12段落には、光触媒をフィルム状、粒粉状などの形状として良いことが記載されている。

また、同29段落には、得られた光触媒を様々な用途に用いることが記載されている。

請求の範囲35, 36

文献1と、国際調査報告で引用された文献4、国際調査報告で引用された文献5及び国際調査報告で引用された文献6とにより進歩性を有しない。

文献1に記載されている、可視光活性を有する光触媒を、文献4-6に記載されている太陽電池用電極あるいは水の分解用電極等の光触媒の通常の用途に応用することは当業者にとって容易である。

## PATENT COOPERATION TREATY

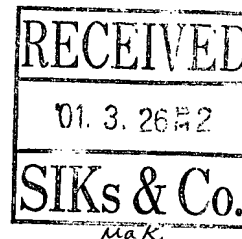
**PCT**  
**NOTIFICATION OF TRANSMITTAL**  
**OF COPIES OF TRANSLATION**  
**OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY**  
**EXAMINATION REPORT**

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIOZAWA, Hisao  
 SIKs & Co.  
 5th Floor, KRF Building  
 5-5, Kyobashi 1-chome  
 Chuo-ku, Tokyo 104-0031  
 JAPON



<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 12 March 2001 (12.03.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
<b>Applicant's or agent's file reference</b> 99593H	
<b>International application No.</b> PCT/JP99/04396	<b>International filing date (day/month/year)</b> 13 August 1999 (13.08.99)
<b>Applicant</b> ECODEVICE LABORATORY CO., LTD. et al	

**1. Transmittal of the translation to the applicant.**

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

**2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.**

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,AT,AU,CA,CH,CN,CZ,FI,NO,NZ,PL,RO,RU,SK,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP,EA,AE,AL,AM,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CU,DE,DK,EE,ES,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,PT,SD,SE,SG,SI,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW,OA

**3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).**

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Elliott Peretti  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

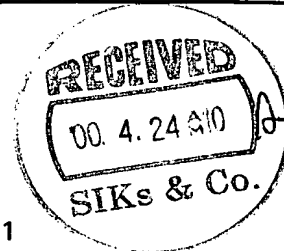
INFORMATION CONCERNING ELECTED  
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIOZAWA, Hisao  
SIKs & Co.  
5th Floor, KRF Building  
5-5, Kyobashi 1-chome  
Chuo-ku, Tokyo 104-0031  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 14 April 2000 (14.04.00)		
Applicant's or agent's file reference 99593H		IMPORTANT INFORMATION
International application No. PCT/JP99/04396	International filing date (day/month/year) 13 August 1999 (13.08.99)	
Priority date (day/month/year) 21 August 1998 (21.08.98)		
Applicant ECODEVICE LABORATORY CO., LTD. et al		

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ,  
TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed **until 31 months from the priority date** for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: Antonia Muller
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

## TENT COOPERATION TRE Y

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 14 April 2000 (14.04.00)	
<b>International application No.</b> PCT/JP99/04396	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 99593H
<b>International filing date (day/month/year)</b> 13 August 1999 (13.08.99)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 21 August 1998 (21.08.98)
<b>Applicant</b> SUGIHARA, Shinichi	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
17 March 2000 (17.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Antonia Muller</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

## PATENT COOPERATION TREATY

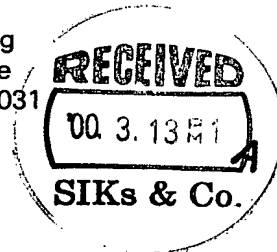
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIOZAWA, Hisao  
SIKs & Co.  
5th Floor, KRF Building  
5-5, Kyobashi 1-chome  
Chuo-ku, Tokyo 104-0031  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 02 March 2000 (02.03.00)		
Applicant's or agent's file reference 99593H		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP99/04396	International filing date (day/month/year) 13 August 1999 (13.08.99)	
Priority date (day/month/year) 21 August 1998 (21.08.98)		
Applicant ECODEVICE LABORATORY CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU,CN,EP,IL,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,  
HU,ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,  
SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
02 March 2000 (02.03.00) under No. WO 00/10706

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  J. Zahra  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



## PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIOZAWA, Hisao  
Siks & Co.  
5th Floor, KRF Building  
5-5, Kyobashi 1-chome  
Chuo-ku, Tokyo 104-0031  
JAPON

RECEIVED

'99. 11. 1 21

SIKs &amp; Co.

Date of mailing (day/month/year) 25 October 1999 (25.10.99)	
Applicant's or agent's file reference 99593H	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP99/04396	International filing date (day/month/year) 13 August 1999 (13.08.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 21 August 1998 (21.08.98)
Applicant ECODEVICE LABORATORY CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
21 Augu 1998 (21.08.98)	10/235112	JP	01 Octo 1999 (01.10.99)
04 Sept 1998 (04.09.98)	10/250250	JP	01 Octo 1999 (01.10.99)
09 Octo 1998 (09.10.98)	10/287747	JP	01 Octo 1999 (01.10.99)
30 Nove 1998 (30.11.98)	10/339772	JP	01 Octo 1999 (01.10.99)
11 Marc 1999 (11.03.99)	11/64665	JP	01 Octo 1999 (01.10.99)
22 July 1999 (22.07.99)	11/208138	JP	01 Octo 1999 (01.10.99)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Taïeb Akremi TA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

## PATENT COOPERATION TREATY



PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIOZAWA, Hisao  
Siks & Co.  
5th Floor, KRF Building  
5-5, Kyobashi 1-chome  
Chuo-ku, Tokyo 104-0031  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 03 September 1999 (03.09.99)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 99593H	International application No. PCT/JP99/04396

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

ECODEVICE LABORATORY CO., LTD. (for all designated States except US)

SUGIHARA, Shinichiro (for US)

International filing date	:	13 August 1999 (13.08.99)
Priority date(s) claimed	:	21 August 1998 (21.08.98)
		04 September 1998 (04.09.98)
		09 October 1998 (09.10.98)
		30 November 1998 (30.11.98)
		11 March 1999 (11.03.99)
		22 July 1999 (22.07.99)

Date of receipt of the record copy by the International Bureau	:	27 August 1999 (27.08.99)
---	---	---------------------------

List of designated Offices

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Susumu Kubo

Telephone No. (41-22) 338.83.38

## Continuation of Form PCT/IB/301

## NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

Date of mailing (day/month/year) 03 September 1999 (03.09.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 99593H	International application No. PCT/JP99/04396

**ATTENTION**

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

EP



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 99593H	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04396	国際出願日 (日.月.年) 13.08.99	優先日 (日.月.年) 21.08.98
出願人(氏名又は名称) 有 限 会 社 環 境 デ バ イ ス 研 究 所		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。


2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int.Cl. <sup>6</sup> B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86, C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04			
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>6</sup> B01J 21/00-38/74, B01D 53/86, C01G 23/047			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案掲載公報 1996-1999年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
<b>C. 関連すると認められる文献</b>			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y A	JP, 10-146530, A (日本板硝子テクノロジー株式会社) 2.6月.1998(02.06.98), 全文参照 & EP, 870530, A1 & WO, 98/05413, A1	1-3, 23-34 35, 36 4-22	
P, X P, Y	JP, 11-12115, A (工業技術院長) 19.1月.1999(19.01.99), 全文参照 (ファミリーなし)	1-5, 17-34 35, 36	
P, X P, Y	JP, 11-47609, A (シャープ株式会社) 23.2月.1999(23.02.99), 全文参照 (ファミリーなし)	1-3, 14, 21-34 35, 36	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 09.11.99		国際調査報告の発送日 24.11.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美 祝  <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 10px;">4G</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 10px;">9045</div>	
電話番号 03-3581-1101 内線 3416			

C (続き) : 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-342964, A(日本電信電話株式会社)30.11月.1992(30.11.92), 全文参照(ファミリーなし)	35, 36
Y	JP, 9-234344, A(工業技術院長)9.9月.1997(09.09.97), 全文参照(ファミリーなし)	35
Y	JP, 9-85099, A(株式会社ニコン)31.3月.1997(31.03.97), 全文参照(ファミリーなし)	36
A	JP, 10-130112, A(工業技術院長)19.5月.1998(19.05.98), 全文参照(ファミリーなし)	1-36
P, A	JP, 11-290697, A(松下精工株式会社)26.10月.1999(26.10.99), 全文参照(ファミリーなし)	1-36

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> B01J 35/02, 21/06, B01D 53/86, C01G 23/047, C02F 1/72, C25B 1/04, H01L 31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> B01J 21/00-38/74, B01D 53/86, C01G 23/047

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 10-146530, A (Nippon Ita Glass Techno. Res. K.K.), 02 June, 1998 (02.06.98), Full text & EP, 870530, A1 & WO, 98/05413, A1	1-3, 23-34 35, 36 4-22
P, X P, Y	JP, 11-12115, A (Agency of Industrial Science & Technology), 19 January, 1999 (19.01.99), Full text (Family: none)	1-5, 17-34 35, 36
P, X P, Y	JP, 11-47609, A (Sharp Corporation), 23 February, 1999 (23.02.99), Full text (Family: none)	1-3, 14, 21-34 35, 36
Y	JP, 4-342964, A (Nippon Telegrph and Telephone Corporation), 30 November, 1992 (30.11.92), Full text (Family: none)	35, 36
Y	JP, 9-234344, A (Agency of Industrial Science & Technology), 09 September, 1997 (09.09.97), Full text (Family: none)	35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 November, 1999 (09.11.99)

Date of mailing of the international search report  
24 November, 1999 (24.11.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04396

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-85099, A (NIKON CORPORATION), 31 March, 1997 (31.03.97), Full text (Family: none)	36
A	JP, 10-130112, A (Agency of Industrial Science & Technology), 19 May, 1998 (19.05.98), Full text (Family: none)	1-36
P,A	JP, 11-290697, A (Matsushita Seiko K.K.), 26 October, 1999 (26.10.99), Full text (Family: none)	1- 36